

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

FACULTAD DE CC. QUÍMICAS  
Departamento de Química Analítica



**EVALUACIÓN Y DESARROLLO DE METODOLOGÍAS  
PARA LA DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS TRAZA  
EN ACEROS POR ICP-MS**

**MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE  
DOCTOR POR Isabel Padilla Rodríguez**

Bajo la dirección de la Doctora:  
Aurora Gómez Coedo

**Madrid, 2001**

**ISBN: 84-669-1839-6**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE QUÍMICAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**



**EVALUACIÓN Y DESARROLLO DE  
METODOLOGÍAS PARA LA DETERMINACIÓN DE  
ELEMENTOS TRAZA EN ACEROS POR ICP-MS**

Tesis Doctoral

**ISABEL PADILLA RODRÍGUEZ**



**DEPARTAMENTO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN  
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

**Madrid, 2001**





**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE QUÍMICAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA**

**EVALUACIÓN Y DESARROLLO DE  
METODOLOGÍAS PARA LA DETERMINACIÓN DE  
ELEMENTOS TRAZA EN ACEROS POR ICP-MS**

**Tesis Doctoral**

que para alcanzar el Grado de Doctor en Ciencias Químicas, presenta:

**ISABEL PADILLA RODRÍGUEZ**

Licenciada en CC. Químicas

**Directora: Dra. Aurora Gómez Coedo**

**DEPARTAMENTO DE CORROSIÓN Y PROTECCIÓN  
CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS**

Madrid, 2001



---

## ÍNDICE

---



# ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
---------------------------------	----------

## **PARTE TEÓRICA**

<b>1. EL HIERRO Y EL ACERO</b>	<b>7</b>
1.1 BREVE HISTORIA CRONOLÓGICA	7
1.2 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS MÁS COMUNES EN LAS PROPIEDADES DEL ACERO	10
1.3 INFLUENCIA DEL B, Nb, Ta, Zr, Hf y W EN LAS PROPIEDADES DEL ACERO	14
1.3.1 Boro	15
1.3.2 Niobio	20
1.3.3 Tántalo	24
1.3.4 Circonio	27
1.3.5 Hafnio	30
1.3.6 Wolframio	33
<b>2. SISTEMA DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS</b>	<b>37</b>
2.1 INTRODUCCIÓN	37
2.2 PROCEDIMIENTOS DE DISOLUCIÓN	39
2.3 SEPARACIÓN Y PRECONCENTRACIÓN	40
2.3.1 Volatilización y pirohidrólisis	41
2.3.2 Extracción con disolventes	42
2.3.3 Procesos de intercambio iónico	45
2.3.4 Precipitación	46
2.3.5 Otros métodos de separación	47

## **PARTE EXPERIMENTAL**

<b>3. INSTRUMENTACIÓN, MATERIAL DE LABORATORIO Y REACTIVOS</b>	<b>49</b>
3.1 HORNO MICROONDAS	49
3.2 SISTEMA ICP-MS	51
3.2.1 Espectrómetro ELAN 6000	52
3.2.1.1 Sistema de nebulización	52
3.2.1.2 Antorcha y Generador de RF	53
3.2.1.3 Interfase y sistema de vacío	53
3.2.1.4 Lentes iónicas ( <i>AutoLens</i> )	54

3.2.1.5	Cuadrapolo	55
3.2.1.6	Sistema de detección (SimulScan)	55
3.2.1.7	Sistema de control y diagnóstico en tiempo real	56
3.3	SISTEMA DE INYECCIÓN DE FLUJOS	57
3.3.1	Modo de operación y acoplamiento al ICP-MS	57
3.4	SISTEMA DE ABLACIÓN POR CHISPA	58
3.4.1	Equipo y acoplamiento al ICP-MS	59
3.5	ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA	61
3.6	MICROSCOPIO ÓPTICO	61
3.7	MATERIAL DE LABORATORIO	61
3.8	REACTIVOS	62
<b>4.</b>	<b>DISOLUCIÓN, PREPARACIÓN Y PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS</b>	<b>65</b>
4.1	DISOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS	65
4.1.1	Procedimiento operatorio	66
4.1.2	Blancos	68
4.2	PREPARACIÓN Y PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DISUELTAS	68
4.2.1	Determinación directa mediante nebulización continua	68
4.2.2	Determinación directa mediante inyección de flujos	68
4.2.3	Separación de la matriz mediante extracción con disolventes	69
4.2.3.1	Sistema MIBK/HCl	69
4.2.3.1.a	Procedimiento operatorio	70
4.2.3.1.b	Optimización del sistema de extracción MIBK/HCl	70
4.2.3.2	Sistema Acetilacetona/CHCl <sub>3</sub>	75
4.2.3.2.a	Procedimiento operatorio	76
4.2.3.2.b	Optimización del sistema de extracción Acetilacetona/CHCl <sub>3</sub>	76
4.2.4	Separación de la matriz mediante electrólisis con cátodo de mercurio	80
4.2.4.1	Procedimiento operatorio	81
4.2.4.2	Optimización del proceso electrolítico	81
4.2.5	Separación de los analitos por intercambio iónico mediante la resina Dowex 1x8-100	86
4.2.5.1	Procedimiento operatorio	86
4.2.5.2	Optimización del proceso	87
4.3	PREPARACIÓN DE LA MUESTRA SÓLIDA	92
4.3.1	Procedimiento operatorio	92
4.3.2	Optimización del proceso	92

---

<b>5. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS OPERATORIOS</b>	95
5.1 CHEQUEOS DEL SISTEMA ICP-MS	95
5.2 OPTIMIZACIÓN DEL ICP-MS	96
5.2.1 Secuencia de optimización	96
5.2.2 Optimización de los diferentes parámetros de los analitos	97
5.2.2.1 Selección de los isótopos de los analitos medidos	97
5.2.2.2 Optimización de los parámetros del ICP	99
5.2.2.3 Influencia de la matriz de hierro	102
5.2.2.4 Selección del patrón interno (IS)	105
5.2.3 Condiciones de operación del ICP-MS en cada determinación	106
5.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL SISTEMA DE INYECCIÓN DE FLUJOS	108
5.3.1 Influencia de los distintos parámetros del FIA sobre la señal	108
5.3.1.1 Velocidad de los flujos	108
5.3.1.2 Dispersión	110
5.3.2 Influencia de los distintos flujos portadores	111
5.3.2.1 Efecto del flujo portador sobre la señal	115
5.3.2.2 Análisis de la influencia de los flujos portadores gaseosos sobre las condiciones operatorias del ICP-MS	118
5.3.2.3 Comparación entre las señales registrada cuando se varia el flujo portador (HNO <sub>3</sub> , aire, N <sub>2</sub> y Ar) utilizando las condiciones de trabajo óptimas	121
5.3.2.4 Optimización del sistema de FI-ICP-MS para un flujo segmentado	122
5.3.3 Establecimiento de los distintos programas FIA	125
5.3.3.1 Establecimiento del programa FIA cuando se emplean los distintos flujos portadores	125
5.3.3.2 Establecimiento del programa FIA cuando se aplica <i>on-line</i> el procedimiento desarrollado para la separación de la matriz de hierro mediante electrolisis con cátodo de mercurio	128
5.3.3.3 Establecimiento del programa FIA cuando se aplica <i>on-line</i> el procedimiento desarrollado para la separación de los analitos mediante cambio iónico con la resina Dowex 1x8-100	131
5.4 OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL SISTEMA DE ABLACIÓN POR CHISPA	133
5.4.1 Cantidad de muestra erosionada. Selección de los parámetros operatorios (Voltaje, frecuencia de repetición y resistencia)	134
5.4.2 Instalación de un ciclón entre el sistema de ablación por chispa y el ICP-MS para regular el tamaño de partícula y la cantidad de muestra	136
5.4.3 Estabilidad de las medidas en el tiempo	139
5.4.4 Control del procedimiento operatorio	140

---



<b>6. MEDIDAS Y RESULTADOS</b>	143
6.1 MUESTRAS DE CALIBRACIÓN Y MATERIALES DE REFERENCIA	143
6.1.1 Disoluciones de calibración utilizadas en cada una de las metodologías	143
6.1.2 Muestras de calibración para la determinación de Boro, Niobio y Circonio mediante el sistema de ablación por chispa	144
6.2 MATERIALES DE REFERENCIA	145
6.3 MEDIDAS	149
6.3.1 Análisis cuantitativo con calibración externa	149
6.3.2 Análisis mediante dilución isotópica	150
6.4 PARÁMETROS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN A PARTIR DE LAS MUESTRAS EN DISOLUCIÓN	155
6.5 PARÁMETROS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN CUANDO SE EMPLEAN LAS MUESTRAS EN ESTADO SÓLIDO	159
6.6 RESULTADOS Y ESTUDIO ESTADÍSTICO PARA VERIFICAR LA APLICACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS DESARROLLADOS	161
6.6.1 Discusión de los resultados estadísticos	165
6.6.2 Resultados obtenidos para el resto de los otros elementos certificados cuando se determinan mediante el sistema SA-ICP-MS	175
6.7 COMPARACIÓN ENTRE LAS METODOLOGÍAS PROPUESTAS PARA EL ANÁLISIS DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS ESTUDIADOS	176
6.7.1 Boro	177
6.7.2 Niobio	179
6.7.3 Tántalo	182
6.7.4 Circonio	184
6.7.5 Hafnio	187
6.7.6 Wolframio	190
<b>CONCLUSIONES</b>	193
<b>ANEXO A - RESULTADOS ESTADÍSTICOS PARA LAS METODOLOGÍAS DESARROLLADAS</b>	199
<b>A.1 RESULTADOS PARA EL BORO</b>	200
A.1.1 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua	200
A.1.2 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras	203

---

A.1.3	Determinación de las muestras mediante ID-ICP-MS después de la separación de la matriz de hierro con el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$	206
A.1.4	Determinación de B, después de separar la matriz mediante electrolisis con cátodo de mercurio, por FI-ICP-MS	208
A.1.5	Determinación de B, sobre muestra sólida mediante el sistema de ablación por chispa-ICP-MS	210
A.2	RESULTADOS PARA EL NIOBIO	212
A.2.1	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua	212
A.2.2	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras	214
A.2.3	Determinación de Nb, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl, mediante ICP-MS	216
A.2.4	Determinación de Nb, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS	218
A.2.5	Determinación de Nb, sobre muestra sólida mediante el sistema de ablación por chispa-ICP-MS	220
A.3	RESULTADOS PARA EL TÁNTALO	222
A.3.1	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua	222
A.3.2	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras	224
A.3.3	Determinación de Ta, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl, mediante ICP-MS	226
A.3.4	Determinación de Ta, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS	228
A.4	RESULTADOS PARA EL CIRCONIO	230
A.4.1	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua	230
A.4.2	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras	232

---

A.4.3	Determinación de Zr, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl, mediante ICP-MS	234
A.4.4	Determinación de Zr, después de separar la matriz mediante electrolisis con cátodo de mercurio, por FI-ICP-MS	236
A.4.5	Determinación de Zr, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS	238
A.4.6	Determinación de Zr, sobre muestra sólida mediante el sistema de ablación por chispa-ICP-MS	240
<b>A.5</b>	<b>RESULTADOS PARA EL HAFNIO</b>	242
A.5.1	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua	242
A.5.2	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras	244
A.5.3	Determinación de Hf, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl, mediante ICP-MS	246
A.5.4	Determinación de Hf, después de separar la matriz mediante electrolisis con cátodo de mercurio, por FI-ICP-MS	248
A.5.5	Determinación de Hf, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS	250
<b>A.6</b>	<b>RESULTADOS PARA EL WOLFRAMIO</b>	252
A.6.1	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua	252
A.6.2	Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras	254
A.6.3	Determinación de W, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl, mediante ICP-MS	256
A.6.4	Determinación de W, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS	258
<b>ANEXO B</b>	<b>- PUBLICACIONES</b>	261
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>		263

---

## **GLOSARIO DE ABREVIATURAS**

---

## GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AAS: Espectrometría de Absorción Atómica  
AAS-llama: Espectrometría de Absorción Atómica de llama  
AES: Espectrometría de Emisión Atómica  
AFNOR: l'Association Française de Normalisation  
APDC: Pirrolidineditiocarbamato amónico  
ASTM: American Society for Testing and Materials  
bcc: Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo  
BS: (British Standard)  
 $C_{1 \text{ ó } 2}$ : Concentración del analito considerado obtenida el 1<sup>er</sup> ó 2<sup>o</sup> día, expresada en %  
 $C_c$ : Concentración certificada del analito estudiado, expresada en %  
CECA: Comunidad Europea del Carbón y del Acero  
CEM: canal multiplicador de electrones  
CENIM: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas  
CRM: Muestras de Referencia Certificadas  
CV: Coeficiente de variación  
D: Coeficiente de dispersión  
DC: Corriente continua  
DCP: Plasma de corriente continua  
DDTC: Dietilditiocarbamato  
DIN: Deutsche Industrie Norme  
DSI: Inserción directa de muestras  
DTDSA: Ácido 5, 5'- ditiodi(salicilhidroxámico)  
EDTA: Acido etilendiaminotetracético  
EN: Normas Europeas  
ETV: Vaporización electrotérmica  
FD: No hay suficientes datos para su cálculo en el certificado de la muestra de referencia  
FI: Inyección de flujos  
 $FI_X$ : Inyección de flujos utilizando como portador X ( $X = HNO_3$ ; Ar,  $N_2$ , Aire o gases, Aire- $HNO_3$  o segmentado)  
 $FI_{DOWEX}$ : Inyección de flujos después del cambio iónico  
 $FI_{ELECTROLISIS}$ : Inyección de flujos después del proceso electrolítico  
FIA: Análisis por Inyección de Flujos  
FIAS: Sistema de Análisis por Inyección de Flujos  
GD-MS: Espectrometría de masas con lámpara de descarga luminiscente  
GH: Generación de hidruros  
hcp: Estructura cristalina hexagonal compacta

---



HPS:	Sistema de alta presión
HR:	Alta resolución
HSLA:	Aceros de baja aleación y alta resistencia
ICP:	Plasma de Acoplamiento Inductivo
ID:	Dilución isotópica
ID:	Dilución isotópica
IS:	Estándar interno
ISO:	Organización Internacional para la estandarización
IUPAC:	Unión Internacional de Química pura y aplicada
LA:	Ablación láser
LC:	Cromatografía líquida
LD:	Límite de detección
LOD:	Límite de determinación
MB:	Azul de metileno
MDR:	Rotor de Digestión por Microondas
MIBK:	Metilisobutilcetona
MS:	Espectrometría de Masas
NC <sub>MIBK</sub> :	Nebulización continua después de la extracción con el sistema MIBK/HCl
NC:	Nebulización Continua
NC:	Nebulización continua
PA:	Punto alto de la curva de calibrado
PAN:	1-(2-piridilazo)-2-naftol
PAR:	4-(2-piridilazo) resorcinol
PB:	Punto bajo de la curva de calibrado
PPE:	Polipropileno
PTFE:	Politetrafluoretileno
<i>r</i> :	Repetibilidad
<i>R</i> :	Reproducibilidad entre laboratorios
RF:	Radiofrecuencia
RSD <sub>(r)</sub> :	Precisión en condiciones de repetibilidad
RSD <sub>(RW)</sub> :	Precisión en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio
<i>R<sub>w</sub></i> :	Reproducibilidad dentro del laboratorio
<i>s</i> <sub>1 ó 2</sub> :	Desviación estándar obtenida el 1 <sup>er</sup> ó 2 <sup>o</sup> día
<i>s</i> <sub>1-2</sub> :	Desviación estándar obtenida entre días
SA:	Ablación por chispa
<i>s<sub>c</sub></i> :	Desviación estándar certificada
<i>t</i> <sub>1-2</sub> :	<i>t</i> experimental resultante de la comparación de los resultados obtenidos en dos días diferentes
TAM:	2-(2-tiazolazo)-5-dimetilaminofenol
TAN:	Ácido 1-(2-tiazolazo)-2-naftol-6-sulfónico
TFM:	Tetrafluormetaxil

---

$t_{\text{lab-cert}}$ : t experimental resultante de la comparación de los resultados del laboratorio con los certificados

TOF: Tiempo de vuelo

TOPO: Óxido de trioctilfosfina

UNE: Una Norma Española

XRS: Espectrometría de Rayos X

---





---

## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

---



## INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Con el fin de ser técnicamente competitivos en el mercado, frente a materiales tales como plásticos, aluminio, cobre, vidrio, cerámicos, e incluso cemento, los aceros deben satisfacer un gran número de exigencias relativas a propiedades tales como: dureza, resistencia a la tracción, propiedades eléctricas y magnéticas, resistencia a la corrosión, formabilidad, fatiga, etc. Para que un material responda positivamente a una de estas propiedades, o grupo de ellas, la composición química no es un requerimiento esencial, aunque si es, sin embargo, un punto de partida fundamental. Por ello, en la producción del acero es de gran importancia mantener el contenido de los elementos que acompañan al hierro bajo un riguroso control a lo largo de las diferentes etapas del proceso de fabricación, que va desde la selección de las materias primas hasta la obtención del producto final, el cual debe cumplir las propiedades buscadas. En definitiva, todos los elementos presentes en un acero, influyen de alguna manera en sus características y propiedades.

La demanda más apremiante que presenta, en la actualidad, la industria del acero está centrada en el cumplimiento de los siguientes puntos:

- Δ aumento de exigencias de calidad por parte del usuario;
- Δ mayor competitividad en los costes, tanto dentro de la propia industria como de industrias competitivas;
- Δ incremento de las exigencias de control medioambientales.

Estos requisitos influyen considerablemente sobre la tecnología analítica para determinar la composición química, la cual ha cambiado drásticamente en los últimos años mejorándose notablemente la precisión y la rapidez en los ensayos. En las últimas décadas, se han introducido en los laboratorios nuevas técnicas con el fin de

satisfacer los requerimientos en cuanto a selectividad, sensibilidad, exactitud, rapidez de ejecución y bajo coste. Además, los análisis han de permitir la determinación de muy bajos niveles de concentración para algunos elementos, así como que los resultados sean trazables y comparables.

También es necesario observar el cambio que ha tenido lugar con relación al concepto sobre elementos traza. Hace pocos años se consideraban como trazas aquellos elementos cuyos contenidos estaban en niveles de 0,01%; actualmente se consideran como tales los metales que se encuentran en concentraciones a nivel de : g g<sup>-1</sup>.

Existe además una demanda importante para el análisis de elementos que se encuentran de manera poco frecuente en estas matrices. Estos elementos aparecen debido a su adición para la mejora de las propiedades de los aceros, o bien son elementos trampa o tóxicos procedentes del propio proceso de fabricación, fundamentalmente debido al empleo de chatarras. Las chatarras provienen de productos que han alcanzado el final de su utilidad, estando compuestas por mezclas heterogéneas de diferentes materiales y que no son susceptibles de ser utilizadas sin ser sometidas a un importante proceso de transformación. Está claro que la acumulación de elementos residuales existentes en las chatarras (debidos al uso normal del producto ahora convertido en chatarra, a reciclados previos, etc.) puede llegar a ser un problema importante para la producción de los aceros.

La determinación analítica de los elementos más comunes (C, S, Mn, Si, P, Cr, Ni, Mo, Al, Ti, V) está normalizada por distintos organismos de normalización tanto nacionales (UNE, AFNOR, DIN, BS, ASTM, ...) como internacionales (ISO y EN). Otros elementos menos frecuentes, pero no por ello menos importantes, o bien no están normalizados o sus límites de determinación no alcanzan los niveles exigidos. Tal es el caso del grupo de los elementos sobre los cuales se ha centrado este estudio: B, Nb, Ta, Zr, Hf y W.

Las técnicas analíticas más comúnmente utilizadas en los laboratorios de la industria siderúrgica son la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X y la Espectrometría de Emisión con fuente de Chispa, ambas sobre muestra sólida. Estas técnicas precisan de Materiales de Referencia Certificados para su calibración; y, lamentablemente,

existe una laguna importante en lo que a certificación de elementos poco comunes se refiere, como es el caso de los considerados en el presente estudio.

Las técnicas de vía húmeda que pueden ser utilizadas para este fin, tales como: la Espectrofotocolorimetría, la Espectrometría de Absorción Atómica con o sin llama o la Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo, presentan serias dificultades a la hora de ser aplicadas a los elementos objeto de este estudio. Así, los métodos espectrofotocolorimétricos precisan de numerosas etapas previas de separación y acondicionamiento para poder hacerlos selectivos. La sensibilidad de la técnica de Absorción Atómica es muy deficiente para poder determinar los contenidos de interés, y la Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo presenta importantes interferencias espectrales, tanto de fondo como de solapamiento, debido a la gran riqueza de los espectros de emisión de los elementos fundamentales de los aceros, lo que dificulta notablemente la selección de las líneas analíticas óptimas para la determinación de bajos contenidos.

La Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo es una técnica analítica instrumental que ha pasado, en la última década, de ser poco más que una curiosidad para la investigación, a convertirse en una herramienta de gran valor en los modernos laboratorios analíticos. En sus comienzos, a finales de los 80, la técnica de ICP-MS empezó instalándose en los laboratorios dedicados al análisis de aguas y en aquellos centrados en la contaminación medioambiental. En 1990, se instalaron los primeros equipos en los laboratorios de investigación siderúrgica, con el fin de estudiar las posibilidades y problemas que presentaba la técnica cuando se aplicaba al análisis de productos siderúrgicos. La Comisión Europea de Carbón y del Acero subvencionó estos primeros estudios, los cuales permitieron asentar la base para posteriores investigaciones en este campo. Como en todas las nuevas técnicas su desarrollo ha sido vertiginoso, apareciendo en las nuevas generaciones de equipos, alternativas importantes tanto en lo referente a la propia instrumentación como a los sistemas de aporte de muestra.

El presente trabajo se ha centrado en el estudio de unos elementos muy concretos cuyo análisis por las técnicas hasta ahora establecidas, y en los niveles de concentración requeridos en los materiales siderúrgicos, presenta reconocidas

dificultades, bien por ausencia de Materiales de Referencia, o bien por la dificultad que entraña la realización de preparaciones especiales en un servicio analítico de rutina. Este estudio, llevado a cabo en los laboratorios del CENIM, forma parte de dos proyectos multinacionales subvencionados por la Comunidad Europea del Carbón y del Acero (Proyecto CE 7210 GD/942 y CE 7210-GD/943).

Los objetivos principales de la presente Memoria se centran en el estudio de B, Nb, Ta, Zr, Hf y W en hierro y aceros de baja aleación. Para la determinación de su concentración se han aplicado distintos procedimientos de pretratamiento de muestras, así como se han utilizado diferentes sistemas de introducción de la misma en el sistema de medida. El conjunto de ambas opciones ha permitido mejorar los límites de determinación, así como la precisión y la exactitud de los resultados.

Los objetivos que se abordan en este trabajo son:

- A Determinación de los analitos en disoluciones directas conteniendo 0,1 g de muestra en 100 ml (0,1% m/v) y utilizando como sistema de introducción de muestras la nebulización continua.
- A Determinación de los analitos en disoluciones directas conteniendo 0,5 g de muestra en 100 ml (0,5% m/v), empleando un sistema de inyección de flujos con distintos portadores (líquido, gaseoso o mezcla líquido-gaseoso).
- A Separación de la matriz de hierro mediante extracción líquido-líquido, utilizando el sistema MIBK/HCl para la recuperación cuantitativa de Nb, Ta, Zr, Hf y W y Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$  para el B.
- A Desarrollo de un procedimiento *on line*, para la determinación cuantitativa de B, Zr y Hf, basado en la separación de la matriz de hierro mediante electrólisis con cátodo de mercurio-FI-ICP-MS.
- A Desarrollo de un procedimiento *on line*, para la determinación cuantitativa de Nb, Ta, Zr, Hf y W, mediante un proceso de intercambio iónico-FI-ICP-MS empleando la resina Dowex 1x8-100 para la separación.

- A Evaluación y aplicación del sistema de ablación por chispa como sistema de aporte de muestra en estado sólido (SA-ICP-MS).
- A Valoración estadística de los resultados obtenidos, con cada una de las metodologías establecidas.
- A Comparación entre los procedimientos analíticos desarrollados para cada uno de los elementos estudiados atendiendo a su sensibilidad, precisión y rangos de aplicación.





---

## PARTE TEÓRICA

---



## CAPÍTULO 1

### EL HIERRO Y EL ACERO

#### 1. EL HIERRO Y EL ACERO

##### 1.1. BREVE HISTORIA CRONOLÓGICA

El uso que el hombre ha hecho de los metales en general, y especialmente del hierro, permite distinguir distintos periodos en la historia de la Humanidad (p.e., Edad de Cobre, de Bronce, de Hierro). El comienzo de esta última etapa se estableció cuando el hombre fue capaz de transformar este metal en objetos útiles para su supervivencia.

Más avanzada la historia, los “metalúrgicos” consiguieron transformar el metal en una masa esponjosa y pastosa mediante reducción directa con carbón de leña. Posteriormente, este material fue separado de las escorias e impurezas mediante golpeteo, al mismo tiempo que así también se endurecía. Con este proceso de forjado se obtuvo el primer tipo de acero conocido, cuyas principales características fueron su gran resistencia y maleabilidad.

Los problemas surgieron al aumentar la demanda, lo cual obligó a la utilización de otros combustibles que transformaban aquella masa esponjosa en un líquido con grandes cantidades de carbono imposible de forjar: el actual hierro colado. Desde este momento y hasta nuestros días, la industria siderúrgica ha continuado su desarrollo paulatinamente. En la tabla 1.1.1. se muestra un resumen de la historia del hierro y el acero (fuentes: *La Siderurgia Española*, 1987; *La Fabricación del acero*, 1998).

A pesar de la abundancia en la naturaleza de los minerales de hierro, únicamente son aprovechables para la industria siderúrgica las distintas variedades de óxidos de hierro (magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; hematites,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; y limonitas,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) y el carbonato ferroso (siderita,  $\text{FeCO}_3$ ).

Tabla 1.1.1. Historia del Hierro y el Acero

4000-3000 a.C.	Se utilizan herramientas para la construcción de las pirámides en Egipto
1000 a.C.	Los fenicios amplían el comercio Mediterráneo a todo el mundo conocido
Año 0	Los romanos fabrican armas en talleres. España e Italia son los principales centros de producción.
1200	Se emplea la rueda de agua como máquina impulsora para los talleres de fusión y para los fuelles
1250	Las puertas del Notre Dame de París se construyen con hierro forjado por Senyol Pla de Barcelona
1338	Alfonso XI, rey de Castilla, concede el Fuero de las Ferrerías a la ciudad de Oyarzun, Guipúzcoa
1350	Se emplea en Centroeuroa el horno alto, que llega a Inglaterra en 1480-1500
1556	Se publica el primer libro de "De re metallica" de Georg Bauer.
1588	Belvis Bulmer patenta una barra para cortar barras usando energía hidráulica
1619	Se comienza a fundir el mineral de hierro con carbón mineral (hulla), en vez de carbón vegetal
1640	Alonso Barba publica el libro "Arte de los metales"
1709	Abraham Darby utiliza cok en el horno alto
1722	Se publica "L'art de convertir le fer forgé" que fue fundamental para el desarrollo de la industria del acero.
1728	Se introduce el laminado de barras para producir chapas, en lugar de la forja.
1730	Se fabrica hojalata por inmersión en Portypool
1731	Se inaugura la primera fabrica de hojalata en España (Ronda)
1735	Se consigue el primer proceso de fusión del mineral en un horno alto con ayuda del coque.
1740	Se produce el primer acero al crisol (Huntsman)
1756	Purnell sincroniza por engranajes la pareja de cilindros laminadores
1769	Watt patenta su máquina de vapor
1776	Richard Ford introduce el tren tándem para redondos
1779	Se construye el primer puente de hierro del mundo, sobre el río Severn (Darby).
1784	Se crea el primer horno de pudelar (Henry Cort).
1786	Se emplea la máquina de vapor para accionar un laminador (Jonh Wilkinson)
1789	Abraham Darby II construye el primer puente de acero sobre el río Severn
1790	Cockshutt y Crawsky construyen un tren laminador cuarto
1810	Nicolas Appert publica un libro de conservas de alimentos, que origina el empleo de los envases de hojalata
1812	Peter Duran patenta el envase de hojalata
1820	Se laminan los primeros carriles en Inglaterra
1825	George Stevenson realiza con su tren accionado por locomotora de vapor el trayecto entre Stockton y Carlisle (zona de gran tradición siderúrgica)
1828	James Nielson calienta el viento a 300°C para el alto horno de Clyde Ironworks
1837	Sorel patenta la galvanización en caliente
1839	James Nasmyth patenta el martinete accionado por vapor
1849	Zores lamina perfiles doble T
1854	Primer tren reversible para chapa en Parkgate Works (Inglaterra)
1855	Se consigue la preparación del acero sin fuego, el afinado por aire.
1856	Daden inventa el tren universal
1857	Cowper optimiza el diseño de las estufas de horno alto
1864	Se producen los primeros aceros con adición de chatarra en un horno de solera con regenerador Siemens.
1878	Se desfosfora el hierro en un convertidor Gilchrist.
1880	Siemens consigue la fabricación del acero por vía electrotérmica.
1882	Garrett adopta el tren de desbaste
1884	Comienza a funcionar en España el primer horno alto de coque.
1885	Se consiguen los primeros tubos sin soldadura (Mannesmann)
1886	Se utilizan en España los convertidores Bessemer y se perfecciona la fabricación de redondos (Morgan)
1887	Sack perfecciona la fabricación de estructurales
1892	Diesel patenta su motor
1893	Se construye el primer puente colgante de Vizcaya
1900	Se pone a funcionar el primer horno eléctrico para la producción de acero.
1904	Se instala en España el primer horno eléctrico (Álava).
1913	Brearly descubre los aceros inoxidables aleados con cromo
1930	Comienza a funcionar la primera instalación de colada continua.
1934	Primera producción, a pequeña escala, de hojalata electrolítica (Alemania).
1948	Se consigue la fabricación de acero en convertidores soplados con oxígeno (procedimiento LD)
1952	Se pone a funcionar el primer convertidor de soplado en Linz.
1960	Se instala en España el procedimiento de colada continua.
1963	Primera línea de hojalata electrolítica en España
1965	Se instala en España la primera acería con convertidores soplados con oxígeno
1982	Se instala en España el primer horno de cuchara
1992	Primera acería compacta colada-laminación de tecnología CSP (Nucor/USA)
1996	Primera acería compacta colada-laminación CSP en España y en Europa

Los elementos químicos que acompañan al mineral y la proporción en que se encuentran tienen una gran importancia en la marcha económica del horno alto y en la calidad del arrabio obtenido.

El arrabio es una de las materias primas fundamentales para la obtención del acero y está compuesto en su mayor proporción por hierro (90-95%); también contiene carbono (3-4,5%), silicio (<2,5%), manganeso (0,2-2%) y otros elementos químicos. Este arrabio se conduce a las acerías para su transformación en acero (afino del arrabio), o bien a una máquina de colar donde se vierte en moldes para la obtención de lingotes de hierro.

Otro tipo de materias primas utilizado para la obtención del acero es el constituido por las chatarras procedentes del desguace de automóviles, barcos, puentes, electrodomésticos, etc.; en definitiva, piezas y trozos metálicos residuales.

El tipo y la composición química de esta chatarra son decisivos porque influye directamente sobre la calidad del producto final. Por ejemplo, si la chatarra es reciclada (procedente de la propia industria siderúrgica) o de transformación (restos de la fabricación de piezas y componentes de acero), su composición química estará controlada, dando lugar a un producto de bajo coste y excelente calidad. Por el contrario, cuando la chatarra es de recuperación su origen es muy diverso (piezas de electrodomésticos y automóviles, estructuras de barcos y ferrocarriles, vigas, vías, latas, ...) y su composición, al ser muy variada, afectará a la calidad del producto final. Mediante distintos procesos siderúrgicos se puede conseguir obtener un producto de igual calidad que el anterior, pero con un coste mayor.

En cualquier caso, para la obtención del acero es preciso, por un lado, eliminar todas las impurezas que se encuentran en el arrabio o en las chatarras; y por otro, controlar, dentro de los límites especificados según los distintos tipos de acero, los contenidos de aquellos elementos que influyen en sus propiedades.

Las reacciones químicas que se producen durante el proceso de fabricación del acero requieren altas temperaturas (superiores a 1000°C) para eliminar los elementos indeseables, bien en forma gaseosa, o bien trasladándolos del baño a la escoria. Por eso, todos los procesos de fabricación del acero, en esencia, necesitan aporte de

energía, cuyo objetivo es elevar la temperatura del arrabio líquido y fundir la carga sólida (chatarra).

En líneas generales, para fabricar acero a partir de arrabio se utiliza el convertidor con oxígeno, mientras que si se parte de chatarra como única materia prima, se utiliza exclusivamente el horno eléctrico. En la figura 1.1.1. se muestra un esquema del proceso de fabricación del acero.

## 1.2. INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS MÁS COMUNES EN LAS PROPIEDADES DEL ACERO

El hierro puro no posee la resistencia y dureza necesarias para las aplicaciones de uso común. Cuando el hierro se combina con pequeñas cantidades de carbono, se obtiene el metal denominado acero y sus propiedades dependen de su contenido en carbono y del contenido en otros elementos de aleación (Mn, Cr, Si, Al, etc.) que pueden añadirse para mejorar sus características.

Según la norma UNE 36-004, el acero se define como un *producto férreo, generalmente apto para la conformación en caliente, cuyo contenido en carbono es, generalmente, inferior al 2%, y que contiene además otros elementos. Aunque un limitado número de aceros puede tener contenidos de carbono superiores al 2%, este valor es el límite habitual que separa el acero de la fundición.*

Las normas existentes sobre clasificación de aceros (tanto a nivel nacional como internacional) son muy amplias y numerosas, y en todas ellas se recoge tanto tolerancias químicas como propiedades físicas y mecánicas de los distintos tipos de aceros en función de su posterior utilización. De ellas, las de difusión más generalizada son las normas *ASTM Sección 1. Volumen 01.04 y 01.05; ISO 6929:1987; y EN 10020:1988.*

Los aceros dependiendo de su composición química se clasifican en **aceros no aleados** (conteniendo fundamentalmente carbono y algo de silicio, manganeso, fósforo

**Figura 1.1.1. Esquema del proceso de fabricación del acero**





y azufre), y **aceros aleados** (a los cuales se adicionan otros elementos -p.e. Ni, Cr, Mo, V, W, Zr, Nb, B, etc.- con la finalidad de modificar sus propiedades). Los elementos de aleación pueden encontrarse en concentraciones que varían entre partes por millón a valores de hasta un 50%. Por tanto, para establecer las posibles aplicaciones de un acero es preciso conocer, desde el punto de vista del análisis químico, tanto la concentración de carbono existente en el producto, como cuáles son el resto de los elementos presentes y en qué concentración se encuentran, ya que de ellos dependerán tanto las propiedades finales del material como el precio del mismo. La tabla 1.2.1. recoge la influencia que tienen algunos de los elementos más comunes sobre las propiedades de los aceros.

Tabla 1.2.1. Efecto que producen en las propiedades de los aceros los elementos más comunes

C	Aumenta la resistencia, el límite de elasticidad <sup>1</sup> y la dureza <sup>2</sup> Disminuye la ductilidad <sup>3</sup> y maleabilidad <sup>4</sup>
S	Aumenta la fragilidad <sup>5</sup> Mejora la maquinabilidad <sup>6</sup>
P	Eleva la resistencia en los aceros bajos en carbono Aumenta la resistencia a la corrosión Mejora la maquinabilidad Disminuye la tenacidad <sup>7</sup>
Mn	Elimina la fragilidad en caliente originada por el azufre Aumenta la templabilidad <sup>8</sup> y la resistencia En concentraciones elevadas aumenta la resistencia al desgaste
Si	En general, se emplea como desoxidante Elemento de aleación en chapas magnéticas y eléctricas Aumenta la resistencia
O	Aumenta la fragilidad Elemento nocivo Disminuye la resistencia al choque
H	Produce fragilidad Elemento nocivo
N	Controla el tamaño de grano Aumenta la templabilidad y la resistencia de algunos aceros inoxidables
Ni	Eleva la resistencia de los aceros no templados Proporciona tenacidad, especialmente a bajas temperaturas Mejora la resistencia a la corrosión

<sup>1</sup> Límite de elasticidad: Carga unitaria bajo la cual se produce un alargamiento remanente prefijado.

<sup>2</sup> Dureza: Resistencia de un metal a la deformación plástica por mella.

<sup>3</sup> Ductilidad: Capacidad de un material a deformarse plásticamente sin fractura.

<sup>4</sup> Maleabilidad: Capacidad de un material para ser transformado en láminas.

<sup>5</sup> Fragilidad: Tendencia a la rotura sin deformación apreciable. Depende del rango de temperatura en el cual se produce la fractura, por lo que se designa con los términos de caliente, frío o rojo.

<sup>6</sup> Maquinabilidad: Capacidad de un material para ser procesado en máquinas.

<sup>7</sup> Tenacidad: Resistencia de un material a romperse o deformarse.

<sup>8</sup> Templabilidad: Propiedad que determina la profundidad de la dureza inducida por el temple.

Tabla 1.2.1. Efecto que producen en las propiedades de los aceros los elementos más comunes

Cr	Aumenta la resistencia a la corrosión y al desgaste Aumenta la templabilidad A temperaturas elevadas, aumenta la resistencia mecánica
Mo	Aumenta la templabilidad y la resistencia en caliente y al desgaste
Al	Proporciona una desoxidación eficaz Afina el tamaño de grano Elemento de aleación en aceros de nitruración
V	Afina el tamaño de grano Aumenta la templabilidad Mejora la resistencia en los aceros bajos en carbono
Ti	Se emplea como desoxidante Afina el tamaño de grano de los aceros Mejora la capacidad de conformación <sup>9</sup>

### 1.3. INFLUENCIA DEL B, Nb, Ta, Zr, Hf y W EN LAS PROPIEDADES DEL ACERO

A pesar de que casi todos los metales que acompañan a los aceros tienen importancia sobre sus propiedades metalúrgicas, sólo se va a hacer referencia a las propiedades de los elementos sobre los cuales se ha centrado este estudio (B, Nb, Ta, Zr, Hf y W), indicando únicamente sus características estructurales, datos atómicos y propiedades termodinámicas (tablas 1.3.1. a 1.3.3.; *Lide, 1990-1991*).

Tabla 1.3.1 Características estructurales del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W

Símbolo		B				Nb	Ta	Zr			Hf		W
Color		Marrón gris	Rojo marrón	Gris oscuro		Gris plateado	Gris negro	Gris brillante			Plata brillante		Gris
Fase cristalina		amorfo	α	β	γ	-	-	α	β	ω	α	β	-
Estructura cristalina			Romboédrica	Romboédrica	Tetragonal	bcc	bcc	hcc	bcc	Hopen	hcc	bcc	bcc
Temperatura cambio fase (°C)		β 1200 α1500	800-1100	1300	> 1100-1300	-	-	<870	>870	-73	1760		
Constantes cristalinas 20 °C (nm)	a	-	1,789	-	-	0,3301	0,303	0,3231	0,361	-	0,3188	-	0,3158
	b	-	0,895	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c	-	1,015	-	-	-	-	0,5144	-	-	0,5042	-	-
Densidad (g cm <sup>-3</sup> )		2,3	2,46	2,35	2,37	8,57	16,6	6,49	6,05	-	13,31		19,3

<sup>9</sup> Conformación: Capacidad de dar forma

Tabla 1.3.2 Datos atómicos del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W

Símbolo	B	Nb	Ta	Zr	Hf	W
Número atómico	5	41	73	40	72	74
Peso atómico	10,81	92,91	180,95	91,22	178,49	183,85
Estructura electrónica	$1s^2 2s^2 p^1$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^4 5s^1$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^3 6s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^2 5s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^2 6s^2$	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^{10} 4s^2 p^6 d^{10} f^{14} 5s^2 p^6 d^4 6s^2$
Energía ionización (eV)	8,3	6,88	7,88	6,84	7	7,98
Radio iónico (Å)	0,23	0,69	0,68	0,79	0,78	0,62
Carga del ion	3*	2, 3, 4, 5*	3, 5*	2, 3, 4*, 5	4*	2,3,4,5,6*

\*: Carga más frecuente.

Tabla 1.3.3 Datos termodinámicos del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W

Símbolo		B	Nb	Ta	Zr	Hf	W
Punto de fusión (°C)		2300	2468 ± 10	2996 ± 50	1852	2222 ± 30	3410
Punto de ebullición (°C)		2550	4927	5425 ± 100	3580	5400	5930
Coeficiente de expansión térmica entre 0-100 °C (µm/m K)		8	70	66	59	60	45
Conductividad térmica (W/cm K)	273,2	0,318	0,533	0,574	0,232	0,233	1,77
	298,2	0,274	0,537	0,575	0,277	0,230	1,73
Calor latente de vaporización (cal/g)		8341	1840	995	-	-	1183
Calor latente de fusión (cal/g)		5258	1242	38	60	-	44
Calor específico a 0°C cal/°C g		1203	65	34	10	-	32
Entropía (cal/K mol)		1,4	8,7	9,92	9,32	10,41	7,8
Cp (cal/K mol)		2,65	5,88	6,06	6,06	6,15	5,8

### 1.3.1. Boro

El boro fue descubierto conjuntamente por Gay Lussac y Sir Humphry Davy en 1808. Este elemento se encuentra en la corteza terrestre en concentraciones inferiores a 3 ppm, combinado con el oxígeno en forma de ácido ortobórico o de boratos alcalinos o alcalinotérreos. Aunque se conocen alrededor de 150 minerales que contienen boro, sólo se consideran como fuentes de este metal la rasorita y la kernita. Otros minerales importantes son la boracita, sassolita, colemanita, hidroboraquita, pandermita, probertita, tincalconita, ulexita, tincal, etc. (*Lide, 1990-1991 y Habashi, 1997b*).

El boro se encuentra en los aceros en muy pequeñas concentraciones y dentro de un rango muy definido, por debajo de cuyo límite inferior su presencia resulta ineficaz; por encima del límite superior puede causar dificultades.

El boro se adiciona a los aceros con la finalidad de mejorar su templabilidad. Cuando se añade en contenidos comprendidos entre el 0,0005-0,003% aumenta significativamente esta propiedad en los aceros al carbono y de baja aleación. Este efecto es más acentuado en los aceros con un menor contenido en carbono.

El boro se adiciona en los aceros en presencia de otros elementos desoxidantes (Mn, Si, Al, Ti y/o Zr) para poder realizar una incorporación efectiva del mismo al impedir su reacción con el oxígeno y el nitrógeno del aire, ya que su efecto favorable sobre la templabilidad disminuye a medida que aumenta el contenido de nitrógeno y oxígeno. Por ello, se observa que los aceros calmados o aceros desoxidados presentan los mejores efectos en relación con la adición de boro.

Los tratamientos térmicos a elevada temperatura también disminuyen la mejora que produce este elemento sobre la templabilidad.

Este elemento se ha utilizado eficazmente en los aceros bajos en carbono que van a ser sometidos a procesos de transformación en frío y a continuación a tratamientos térmicos, con lo que se obtiene una mejora de la tenacidad sin disminuir la dureza o la resistencia.

El boro cuando está presente en altas concentraciones produce problemas de fragilidad en caliente y disminuye la tenacidad. Además, no produce un efecto de mejora sobre la templabilidad en concentraciones superiores a las indicadas (*Lankford y col. 1985; Metals Handbook, 1990; ASM Specialty Handbook, 1996*).

La importancia de los efectos producidos por las bajas concentraciones de boro sobre las propiedades de los aceros hace que se requieran determinaciones precisas y seguras de este elemento en niveles de  $\mu\text{g g}^{-1}$  (*Ambrose y col., 1989*). Las normas

ISO existentes<sup>10</sup> para la determinación del boro son la *ISO 10153:1991* y la *ISO 13900:1995*. Ambas utilizan la cucurmina como reactivo para su determinación espectrofotocolorimétrica. La diferencia entre ellas estriba en que la ISO 10153 desarrolla un procedimiento operatorio en presencia de la matriz y diferencia sus intervalos de aplicación entre aceros no aleados ( $1-5 \mu\text{g g}^{-1}$ ) y aceros aleados ( $5-120 \mu\text{g g}^{-1}$ ). La segunda (ISO 13900) realiza una destilación previa del boro en forma de trimetilborato y sus intervalos de aplicación, para todo tipo de aceros, están comprendidos entre  $0,5-50 \mu\text{g g}^{-1}$ . En cuanto a las normas europeas existe la *EN 10200:1991*, técnicamente equivalente a la ISO 10153, con unos intervalos de concentración entre  $4-120 \mu\text{g g}^{-1}$ .

En la bibliografía aparecen recogidos numerosos trabajos en los cuales se aplican métodos y reactivos muy diversos. *Marczenko (1986)*, en el capítulo 10 de su libro, presenta una recopilación exhaustiva de los diferentes métodos de separación y de determinación de boro. Los métodos que emplean la curcumina como reactivo colorimétrico son los que presentan una mayor sensibilidad; dicho reactivo ha sido aplicado por diversos autores para la determinación de boro en el hierro y los aceros (*Hayes y Metcalfe, 1962; Talk y col., 1969; Donaldson, 1981; Vialatte y col., 1983; Aznarez y Mir, 1984*). *Ducret (1957)* propuso un método basado en la extracción del  $\text{BF}_4^-$  con azul de metileno (MB); este método ha sido aplicado por diversos autores para la determinación de trazas de boro en los aceros (*Pasztor y col., 1960; Rossote, 1962 y Bhargava y Hines, 1970*). Además del MB, se han utilizado otras lacas básicas para la extracción del  $\text{BF}_4^-$ ; en 1976, *Buldini* realizó una revisión de las mismas. La azometina H, producto de la condensación del H-ácido (1-amino-8-naftol-3,6-disulfónico) y el salicilaldehído, ha sido aplicada por *Capelle (1961)* a la determinación de boro en los aceros. También aparecen descritas numerosas colorimetrías basadas en la extracción de los compuestos formados entre diferentes lacas básicas y complejos de boro distintos a los de flúor (*Toei y col., 1981; Oshima y col., 1982; Sato, 1985*), aunque la mayoría de ellos no están referidas a materiales férricos.

---

<sup>10</sup> La revisión de las normas analíticas de los elementos estudiados (B, Nb, Ta, Zr, Hf y W) se ha realizado conforme al siguiente criterio:

1. Revisión de normas a nivel internacional, Normas ISO.
2. Revisión de normas a nivel europeo, Normas EN. Estas normas son de obligado cumplimiento para los países de la Comunidad Europea.
3. Revisión de las normas UNE, AFNOR, DIN, BS, ASTM en caso de que no existan las anteriores.

Asimismo han sido desarrollados otros métodos, como la potenciometría con electrodo selectivo (*Vialatte y col.*, 1983), la oscilopolarografía (*Zhang y Yue*, 1995), la fluorescencia inducida por láser (*Sdorra y col.*, 1989) o la cromatografía líquida (*Motomizu y col.*, 1983, 1990) para la determinación de boro en los aceros, si bien no son los procedimientos más utilizados.

Con relación a la Espectrometría de Absorción Atómica (AAS) existen muy pocos trabajos en la bibliografía sobre su aplicación a la determinación de boro, debido a la falta de sensibilidad. No obstante, *Aznarez y col.* (1981) propusieron su determinación mediante esta técnica nebulizando directamente la fase orgánica (2-metilpentano-2,4-diol en MIBK) en llama aire-acetileno. Por otra parte, *Dos Santos y Umera* (1989) han determinado el boro total en aceros a partir de un método ya desarrollado para la determinación indirecta del boro soluble basado en la extracción del complejo formado entre el cadmio:o-fenantrolina:BF<sub>4</sub><sup>-</sup>. *Norval* (1986) ha propuesto el análisis de boro en aceros mediante AAS electrotérmica tras realizar un determinado recubrimiento pirolítico del horno de grafito. Por otra parte, *Liu y col.* (1994) han aplicado esta misma técnica para la determinación de boro en aleaciones de hierro y níquel después del tratamiento del horno de grafito con una disolución de Zr y utilizando Zr y Ni como modificadores químicos. *Matusaki y col.* (1996) determinaron el boro en muestras metálicas tras realizar un doble recubrimiento del tubo de grafito con carburos de Ti y W, y utilizando como modificadores una mezcla de sales de Sr y Ni y ácido tartárico.

La aplicación de técnicas espectroscópicas de emisión ha supuesto un avance importante para la resolución de este tipo de determinaciones con mayor rapidez, precisión y exactitud. Así, *Durr y Vandorpe* (1981) han determinado el boro en aceros y aleaciones de níquel con dos fuentes de emisión distintas (una lámpara de descarga luminiscente y una de chispa), comparando los resultados con ambos sistemas de excitación.

En relación con la Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES), el primer método reseñado para el boro es el descrito por *Diemiaszonek y col.* (1979). Seguidamente han aparecido distintos trabajos entre los cuales la principal diferencia radica en la longitud de onda utilizada (*Wallace*, 1981;

*Hayakawa y col.*, 1982; *Mathews y col.*, 1983; *Hlavacek y Hlavackova*, 1989). Otros trabajos más recientes que utilizan esta técnica son los descritos por *Kavipurapu y col.* (1993b), *Ciba y Smolec* (1994), *Silva y col.* (1994), *Pandhi y col.* (1995), *Wuestkamp y col.* (1996) y *Kucharkowski y col.* (1996).

Existen así mismo trabajos en los que se ha llevado a cabo la determinación de boro después de la separación de la matriz mediante pirohidrólisis (*Hamner y De Aeth*, 1980), destilación en forma de borato de trimetilo (*López Molinero y col.*, 1993; *Hosoya y col.*, 1986; *Kumamaru y col.*, 1986), eliminación de la matriz por cambio iónico con un sistema de inyección de flujos *on line* (*Wang y col.*, 1996), o mediante extracción con éter etílico (*Coedo y Dorado*, 1985).

En esta misma línea destaca el trabajo realizado por *Baena* (1990, 1992) donde realiza un amplio estudio sobre el medio orgánico más apropiado para llevar a cabo el proceso de extracción. Hay también que señalar el trabajo de *Coedo y col.* (1993), en el que se utiliza un sistema de ablación por chispa (SA) como sistema de aporte de muestra sólida al ICP y se comparan los resultados con los obtenidos cuando utilizan un sistema de nebulización continua (NC); y el de *Duffy y Thomas* (1996), donde se discute las ventajas de un espectrómetro ICP con visor-dual.

La determinación de boro también ha sido realizada mediante Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS). *Kuss y col.* (1992b) describieron la disolución de la muestra mediante horno de microondas; *Gómez Coedo y Dorado* (1994) realizaron el análisis utilizando un sistema de inyección de flujo; *Zhu y Gutiérrez* (1996) llevaron a cabo la determinación de boro sobre una muestra en estado sólido mediante ablación láser-ICP-MS (LA-ICP-MS); y *Maibusch y col.* (1999) realizaron la determinación del boro, entre otros elementos minoritarios presentes en los aceros aleados, mediante un sistema de ablación por chispa acoplado a un ICP-MS.

Por último, hay que destacar la labor que se está realizando en el grupo de trabajo ISO/TC 17/SC 1 sobre métodos de determinación de composición química, que en el documento *ISO/TC 17/SC 1 nº 1297* realiza un minucioso estudio para la determinación del boro (entre otros elementos) en hierro y aceros mediante ICP-MS.



### 1.3.2. Niobio

La química del niobio va unida a la del tántalo, apareciendo conjuntamente en los escasos minerales en los que se presentan. Este elemento fue descubierto en 1801 por Hatchett al analizar un mineral que denominó columbita ( $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$ ). Su existencia no se confirmó hasta 1844 cuando Rose demostró la existencia de dos ácidos: el nióbico y el tantálico (*Burriel y col., 1985*).

El contenido de niobio en la corteza terrestre es del orden de 24 ppm. Los minerales de niobio más importantes son la niobita, el pirocloro, la tántalo-niobita, la tantalita y la microlita, y en mucho menor grado la euxenita, estibiocolumbita, fergusonita, albita, berilo, moscovita, apatito y volframita. Otra fuente de obtención del niobio, en forma de óxido, procede de las escorias de niobio y tántalo que se forman en los procesos de recuperación del estaño a partir de la casiterita, debido a la frecuente asociación de la niobita y de la tantalita con este mineral de estaño (*Lide, 1990-1991, Habashi, 1997a*).

De forma general, las propiedades de los aceros dependen de la composición química y de la microestructura, y esta última depende de los tratamientos térmicos aportados al acero. La acción del niobio sobre las propiedades del acero está relacionada directamente con su efecto sobre la microestructura, empleándose fundamentalmente como afinador de grano en los aceros al carbono y de baja aleación. La formación de un precipitado fino en el límite de grano proporciona gran resistencia al crecimiento de grano austenítico en los tratamientos térmicos realizados a elevadas temperaturas.

Por otra parte, la presencia de niobio en los aceros retarda el proceso de ablandamiento durante el revenido<sup>11</sup>, mejora la resistencia a la fluencia<sup>12</sup> en los aceros que deben trabajar en caliente, y cuando se adiciona en muy pequeños contenidos en

---

<sup>11</sup> Revenido: Tratamiento térmico que se realiza sobre el acero templado con el fin de obtener las propiedades deseadas. El ciclo térmico consiste en un calentamiento a una temperatura inferior ( $A_{c1}$ , temperatura de transformación de la perlita en austenita  $\approx 725^\circ\text{C}$ ), manteniéndolo a esa temperatura y, por último, enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

<sup>12</sup> Resistencia a la fluencia: Resistencia a la deformación progresiva de un material sometido a una tensión constante.

los aceros de baja aleación y alta resistencia (aceros **High Strength Low Alloy**, HSLA) aumenta el límite elástico<sup>13</sup> y la resistencia a la tracción<sup>14</sup>. Por ejemplo, una adición del 0,02% produce un aumento del límite elástico de 70 a 100 MPa; sin embargo, un 0,03% se traduce en un incremento equivalente al que se obtendría añadiendo un 1,8% de Mn. Por encima del 0,04% no se produce ningún aumento aunque sí se originan problemas de fragilidad y fracturas a bajas temperaturas. Además, el aumento de la resistencia a la tracción produce un empeoramiento de la resiliencia<sup>15</sup> (*Lankford y col. 1985; Metals Handbook, 1990; ASM Specialty Handbook, 1996*).

Los efectos producidos por la presencia de niobio sobre las propiedades metalúrgicas de los aceros hacen imprescindible su determinación con un alto nivel de precisión y exactitud. Actualmente, las normas ISO y EN existentes para la determinación de niobio en aceros están basadas en procedimientos espectrofotocolorimétricos empleando el PAR como reactivo específico. Su campo de aplicación es de 0,005-1,3% Nb (ISO 9441:1988) y 0,002-1,3% Nb (EN 10178:1989).

En la bibliografía aparecen numerosos trabajos para su determinación. *Marczenko (1986)*, en el capítulo 34 de su libro, presenta una recopilación exhaustiva de los diferentes métodos de separación y de determinación del niobio, destacando como reactivos más utilizados el tiocianato y el PAR.

*Djordjevic y Tamhima (1968)* han descrito la determinación espectrofotocolorimétrica del niobio en aceros después de la extracción del complejo que forma con el tiocianato en medio clorhídrico, mientras que *Bacon y Milner (1956)* han realizado la medida de este complejo en un medio agua-acetona (20-60%). En ambos casos la sensibilidad es parecida. Otros procedimientos en los que se aplica el tiocianato como reactivo del niobio en los aceros, utilizando distintos reactivos para la extracción, son los pro-

---

<sup>13</sup> Límite elástico: Carga unitaria que soporta un material en el momento del paso del régimen elástico a plástico.

<sup>14</sup> Resistencia a la tracción: Carga unitaria que soporta un material antes de romperse.

<sup>15</sup> Resiliencia: Medida de la tenacidad, expresa la resistencia que oponen los cuerpos a la rotura por choque.

puestos por *Westland y Bezaire (1973)*, *Iyer y Kamath (1980)*, *Aznarez y col. (1985a)*, *Patel y Lieser (1986)* y *Burns y Chimpalee (1988; 1992)*.

El niobio forma complejos coloreados con polifenoles, azo compuestos y, en definitiva, todos aquellos compuestos orgánicos que tienen en su estructura grupos aldehído, cetona, alcohol, ácido y/o nitro. Los complejos formados con reactivos que tienen en su estructura un grupo azo han sido muy estudiados. Así, los métodos propuestos por *Staats y Brück (1967)*, *Gagliardi y Höllinger (1972)*, *Dorado y Coedo (1978)*, *Aznarez y col. (1985b)* y *Kavipurapu y col. (1993a)* han utilizado el PAR como reactivo colorimétrico para la determinación de este elemento en los aceros, diferenciándose unos de otros en los procedimientos de separación y preconcentración utilizados.

Otros azo compuestos empleados para la determinación del niobio son el clorofosfonazo III (*Cámara y Sanz Medel, 1978; Bonilla y col., 1979*), el ácido p-arsonofenilazo-cromotrópico (*Sanz-Medel y col., 1980*), el ácido (pirildilazo)-benceno sulfónico (*Sharma, 1981a y b*), y el sulfoclorofenol-S (*Cizek y Dolezal, 1979; Cizek y Studlarova, 1983*). Además, *Jarosz y Oszwaldowski (1993)* utilizaron el reactivo 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol para la determinación de niobio en aceros en concentraciones inferiores a  $0,8 \mu\text{g ml}^{-1}$ , y un año más tarde, *Jarosz y col. (1994)* determinaron concentraciones en el rango  $0,04\text{-}0,4 \mu\text{g ml}^{-1}$  utilizando un método espectrofotométrico basado en el análisis de la quinta derivada.

Otros reactivos utilizados para el análisis de niobio incluyen la oxina (*Motojima y Hashitani, 1961*), diversos compuestos derivados de la 8-hidroxiquinoleína (*Bonilla y Sanz-Medel, 1978; Bonilla y col., 1979; Sanz-Medel y Díaz-García, 1981; Sharma, 1982; García-Alonso y col., 1984*), y del ácido hidroxámico (*Agrawal y John, 1984; Patel y col., 1996*).

*Ramakrishna y col. (1969)* han utilizado el rojo de bromopirogalol para la determinación de niobio en materiales férricos, y *Van Dalen (1979)* han llevado a cabo esta misma determinación tras la formación del complejo Nb-ácido etilendiamino-tetracético (EDTA)-catecol.

El niobio forma con el agua oxigenada y en medio ácido sulfúrico concentrado un complejo coloreado de peróxido de niobio de escasa sensibilidad, el cual ha sido utilizado por *Geld y Carroll (1949)* y *Palilla y col. (1953)* para determinar elevadas concentraciones de este elemento.

*Sanz Medel y col. (1985)* han estudiado la sensibilidad de diversos reactivos orgánicos que forman complejos fluorescentes con el niobio y seleccionaron la morina y la quercetina para determinaciones de este elemento en niveles de concentración inferiores a los  $\text{ng ml}^{-1}$ .

La Espectrometría de Absorción Atómica, y en especial la AAS electrotérmica, no se aplica normalmente a la determinación de niobio debido a la falta de sensibilidad, su carácter refractario y a la formación de carburos (*Lobinski y Marczenko, 1997*). No obstante, *Abbasi (1988)* ha conseguido mejorar la escasa sensibilidad obtenida cuando se realiza la extracción del complejo Nb - ácido 3-(2-furil)-N-(4-metoxifenil) acrilohidroxámico-PAR en MIBK y se nebuliza directamente la fase orgánica sobre la llama.

La Espectrometría de Rayos X (XRS) también se ha utilizado para la determinación de niobio en aceros. *Mantel y col. (1982)* han llevado a cabo su determinación por activación neutrónica seguida de Espectrometría de Rayos X. *Nielson y col. (1982)* realizaron el análisis del niobio, entre otros elementos, mediante Fluorescencia de Rayos X de dispersión de energía. *Wang y Chen (1987)* han propuesto un método de rutina para el análisis de diversos elementos en aceros, utilizando la calibración instrumental inicial como único término de referencia y, como estándar interno, el hierro de la matriz.

Con relación a las técnicas de Espectrometría de Emisión, *Pomeroy y col. (1991)* han utilizado la chispa como fuente de excitación en conjunción con diversos sistemas de transferencia de muestra al detector, aplicado al análisis de aceros y aluminio.

En cuanto a la Espectrometría de Emisión con fuente de Plasma, *Griffin y Savolainen (1983)* han utilizado un plasma de corriente continua (DCP) para la determinación de

niobio. *Coedo y col. (1979)* realizaron la determinación de este elemento mediante ICP-AES. *Kurosowa y col. (1981)* determinaron el niobio, entre otros elementos, en precipitados e inclusiones extraídas de los aceros; esta misma técnica ha sido aplicada por *Sánchez Uria y col. (1987)* a la determinación de Nb en aleaciones especiales. En 1992, *Coedo y col.* compararon dos sistemas diferentes de aporte de muestra al ICP (nebulización continua y ablación por chispa de la muestra sólida), realizando la determinación de Al, Ti, Nb y V en aceros microaleados. En 1993, *Yamada y col.* llevaron a cabo la determinación simultánea de impurezas en hierros de alta pureza, mediante ICP-AES, previa separación de la matriz. Utilizando esta misma técnica, *Danzaki (1996)* llevó a cabo la determinación de niobio en hierro de alta pureza, empleando cupferron como agente precipitante del niobio.

La técnica de Espectrometría de Masas ha sido aplicada al análisis de productos férreos por varios autores. Así, *Itoh y col. (1992)* y *Takahashi y Shimamura (1994)* propusieron la excitación de la muestra con una lámpara de descarga luminiscente y detección de la señal por Espectrometría de Masas (GD-MS). *Jiang y Houk (1986)* realizaron la determinación del niobio en aceros excitando la muestra sólida con una fuente de chispa y utilizando el ICP-MS como sistema de detección. *Coedo y Dorado (1995a y b)* estudiaron las posibilidades de la técnica ICP-MS para la determinación de los elementos minoritarios en los aceros. Por último, *Maibusch y col. (1999)* realizaron esta misma determinación en aceros aleados empleando un sistema de ablación por chispa como medio para la introducción de muestra en el ICP-MS; y *Leach y Hieftje (2000)* llevaron a cabo la determinación utilizando un sistema de ablación láser acoplado a un espectrómetro de masas de tiempo de vuelo (TOF-ICP-MS).

### 1.3.3. Tántalo

El tántalo fue descubierto en el año 1802 por Ekeberg al analizar un mineral semejante a la niobita que denominó tantalita. Su composición es la de un tantalato de hierro y manganeso con niobita. El tántalo se encuentra en la corteza terrestre en contenidos

del orden de 2,1 ppm. Sus minerales más importantes son la tantalita, wodginita, microlita y niobita. Otra fuente de tántalo procede de las escorias de niobio y tántalo que se forman en los procesos de obtención del estaño a partir de la casiterita, proceso idéntico al ya comentado para el niobio. Existen otros minerales como por ejemplo los de uranio y torio (samarskita, yttrotantalita, strueverita, euxenita) pero su uso se encuentra muy limitado debido a que a veces son altamente radiactivos (*Lide, 1990-1991; Habashi, 1997a*).

Hay elementos que se adicionan a los aceros para conseguir un producto que cumpla determinadas características para su aplicación. El tántalo tiene gran influencia sobre el acero aún cuando se encuentra en cantidades muy pequeñas, siendo un elemento que presenta gran afinidad por el carbono, generando carburos estables que causan en el acero un aumento de la dureza y de la resistencia al desgaste; por ello, suele ser uno de los elementos utilizados para fabricar los denominados aceros de herramientas (*DeArdo, 1988; Cunningham, 1990*).

Además, el tántalo aumenta la resistencia a la tracción, el límite elástico, las resistencias a la fatiga<sup>16</sup> y a la fluencia lenta<sup>17</sup>, la resistencia a la corrosión en caliente, la resistencia en altas temperaturas y la fragilidad en caliente, y disminuye la resiliencia, la maquinabilidad y las conductividades eléctrica y térmica. Por todo ello, el tántalo se añade en muy pequeñas cantidades en los aceros rápidos y en los aceros inoxidables austeníticos; en estos últimos, con el fin de estabilizar la martensita<sup>18</sup> y combatir la corrosión intercrystalina (*Metals Handbook, 1990*).

La determinación del tántalo en los aceros no ha sido abordada, hasta el momento presente, ni por las Normas Europeas ni por las internacionales, si bien está siendo considerada en el programa de trabajos futuros. Otros organismos de normalización como ASTM y BS han desarrollado procedimientos analíticos basados

---

<sup>16</sup> Resistencia a la fatiga: Carga máxima que soporta un material sometido a cargas cíclicas.

<sup>17</sup> Resistencia a la fluencia lenta: Resistencia de un material a la deformación progresiva cuando está sometido a una tensión constante.

<sup>18</sup> Martensita: Solución sólida metaestable cuya red es tetragonal centrada, se forma a partir de una transformación de la austenita en condiciones en las que no se produce difusión.

en medidas espectrofotocolorimétricas del complejo formado entre el tántalo y el pirogalol, encontrándose sólo en vigor la norma *BS 6200:Subsection 3.29.1:1986* con un campo de aplicación de 0,001-0,05% Ta.

En la bibliografía aparecen descritos diversos procedimientos para la determinación del tántalo en matrices muy variadas. *Marczenko (1986)*, en el capítulo 51 de su libro, presentó una recopilación de métodos de separación y de determinación de este elemento, si bien los trabajos relacionados son menos que aquellos que se recogen, en apartados similares, para el resto de los elementos estudiados. El procedimiento analítico más utilizado para su determinación en los aceros es el de la medida espectrofotocolorimétrica del complejo formado entre el tántalo y el pirogalol (*Wood y Scholes, 1959; Kidman y White, 1961; Blanco González y Sanz Medel, 1985*). *Hunt y Wells (1954)* utilizan este mismo reactivo en un medio HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pero la sensibilidad que obtienen es baja debido a la interferencia de otros elementos (particularmente niobio y titanio). *Catoggio y Rogers (1962)* y *Scott (1966)* han estudiado las interferencias que producen molibdeno, wolframio, antimonio, uranio y fluoruro en esta misma determinación, mejorando la sensibilidad de la reacción colorimétrica mediante la extracción del complejo con acetato de etilo.

Otros muchos reactivos han sido utilizados para la determinación del tántalo; entre ellos se encuentran la fenilfluorona (*Luke, 1959; Hill, 1966; Bingham y col. 1969; Blanco González y Sanz Medel, 1985*), los derivados de los trifenilmetanos (*Kahita y Goto, 1962; Eberle y Lerner, 1967; Donaldson, 1983*), el azul de nilo (*Gagliardi, 1969*), el 2-(2-tiazolyazo)-5-dimetilaminofenol (TAM) (*Tsurumi y col., 1981*), el violeta de metilo (*Donaldson, 1983*), la morina (*Blanco González y Sanz Medel, 1985*) y la quercetina (*Sanz Medel, 1985*). De todos ellos, únicamente el azul de nilo ha sido aplicado de manera específica al análisis de aceros.

En cuanto al empleo de otras técnicas instrumentales, en una reciente publicación, *Lobinski y Marczenko (1997)* presentaron una relación de procedimientos analíticos para la determinación del tántalo, fundamentalmente en rocas, utilizando como sistema

de detección no sólo la Espectrofotocolorimetría sino también la activación con neutrones o el ICP-MS.

*Sánchez Uria y col. (1987)* utilizaron el ICP-AES para la determinación de este elemento en aleaciones especiales. *Yamada y col. (1993)* utilizaron esta misma técnica para la determinación del tántalo previa separación de la matriz tras una laboriosa separación por cambio iónico, y *Danzaki y col. (1998)* realizaron la determinación tras la separación del tántalo con cupferron. *Itoh y col. (1992)* emplearon el GD-MS para esta misma determinación. La Fluorescencia de Rayos X de dispersión de longitudes de onda ha sido utilizada por *Radha y col. (1994)* para su análisis en aleaciones de titanio y tántalo. Por último, *Coedo y Dorado (1995a)* aplicaron la técnica ICP-MS a la determinación de elementos minoritarios (entre los que se encuentra el tántalo) en los aceros.

#### **1.3.4. Circonio**

El circonio fue descubierto por Klaproth en 1789 en forma de un óxido que no pudo identificar en aquel momento y que posteriormente él mismo llamó “zirconerde”. No obstante, fue Berzelius, en 1824, quien primero logró obtener el circonio metal (*Lide, 1990-1991*).

El circonio es el noveno metal más abundante de la corteza terrestre, con una concentración estimada entre 160 y 250 ppm y se encuentra siempre en forma de óxidos. En la naturaleza existen más de cuarenta minerales que contienen circonio, agrupados de la siguiente manera: ortosilicatos de circonio (circon y sus variedades); dióxidos de circonio (baddeleyita y sus variedades); silicatos de circonio con sodio, calcio, hierro y otros elementos (eudialita, eucolita, gittinsita, ...); carbonatos de circonio con sodio, calcio y otros elementos (weloganita); y, otros minerales, entre los que se incluye la circonolita (*Habashi, 1997a*).



El circonio inhibe el crecimiento de grano y es el desoxidante más potente, empleándose para obtener los aceros calmados o desoxidados. El circonio mejora ligeramente la templabilidad (*ASM Specialty Handbook, 1996*). No obstante, su principal uso es el de mejorar las propiedades de laminado en caliente en los aceros HSLA. El circonio se añade a los aceros HSLA calmados para mejorar las características de las inclusiones de sulfuro (sulfuro de manganeso) donde cambia la forma (de alargada a esférica) de la inclusión mejorando la ductilidad en el pliegue transversal o la forjabilidad<sup>19</sup> (*Lankford y col. 1985; Metals Handbook, 1990*). Por el contrario, debido a que se combina dentro del acero hasta casi un 70% de su totalidad, origina inclusiones que dan un aspecto de “sucio” al acero, produciendo una disminución de la ductilidad transversal cuando está presente en concentraciones  $\geq 0,11\%$  (*Lustman y Kerze, 1955b*).

El circonio, al igual que el hafnio, niobio, tántalo y volframio, es un excelente formador de carburos. Todos estos carburos son muy pocos solubles, por lo que debe someterse a los aceros a elevadas temperaturas durante prolongados periodos de tiempo para favorecer su incorporación en el acero (*ASM Specialty Handbook, 1996*). El circonio es un fijador del nitrógeno y retarda los fenómenos de envejecimiento, utilizándose para la obtención de chapa de acero de embutición<sup>20</sup> profunda. La presencia de circonio, además de incrementar la dureza del material, mejora las características transversales del acero (*Lustman y Kerze, 1955a*).

De las normas analíticas existentes, de acuerdo con el criterio de revisión indicado anteriormente, únicamente presentan metodología para la determinación del circonio en aceros la norma británica *BS 6200: Subsection 3.37.1:1986* y la normas francesas *NF A 06-370:83* y *NF A 06-371:83*. La norma BS especifica un método gravimétrico en el que utiliza el ácido mandélico como agente de precipitación del circonio. En cuanto a las dos normas francesas, aplican el PAR a sendos métodos espectrofotocolorimétricos, diferenciándose ambos, respectivamente,

---

<sup>19</sup> Forjabilidad: Capacidad de un material para deformarse mediante golpes.

<sup>20</sup> Embutición: Capacidad de un material para deformarse en régimen plástico sin llegar a romperse cuando se procede a su prensado sobre una matriz con una forma adecuada.

en el procedimiento operatorio, según se desarrolle en presencia de la matriz o se realice una separación de la misma.

En cuanto a los métodos de separación, la precipitación del circonio con el ácido mandélico ha sido considerada como uno de los más importantes avances en la química de este metal (*Kumins, 1947*). En una publicación posterior, *Oesper y Klingenberg (1949)* demostraron que los ácidos p-cloro y p-bromo mandélico presentaban mayor sensibilidad como agentes precipitantes del circonio, respecto al propio ácido mandélico. Otros reactivos, tanto orgánicos como inorgánicos, empleados para la precipitación del circonio han proporcionado resultados menos satisfactorios que los obtenidos con el ácido mandélico y sus derivados.

*Marczenko (1986)*, en el capítulo 61 de su libro, presentó una recopilación de métodos de separación y de determinación de circonio, conjuntamente con hafnio. *Ratcliffe y Byford (1972)* propusieron la separación del circonio de una matriz de hierro con óxido de trioctilfosfina (TOPO). *Alimarin y col. (1987)* emplearon una resina de cambio iónico para la retención del circonio, junto con otras impurezas del acero, realizando, posteriormente a su elución, su determinación analítica por Espectrofotocolorimetría. *Saraswati y col. (1990)* utilizaron la cromatografía líquida para separar el circonio de la matriz del acero.

De todos los métodos espectrofotocolorimétricos para la determinación del circonio, los reactivos más empleados son rojo de alizarina, naranja de xilenol y arsenazo III. Aplicado a los aceros, el primero de ellos presenta una clara interferencia de la matriz en el desarrollo del complejo coloreado final, razón por la cual no se utiliza de manera habitual a este tipo de matrices, aunque *Kakade y Shinde (1995)* lo apliquen para la determinación de los elementos del grupo IVB en aleaciones. El naranja de xilenol es un reactivo muy generalizado para la determinación espectrofotocolorimétrica del circonio y del hafnio y ha sido empleado tanto en aceros (*Cechova, 1967; Kiciak y Gontarz, 1980; Majeed y col., 1987*) como en el análisis de aleaciones de alta temperatura (*Dulski, 1982*). Por último, el arsenazo III, reactivo más selectivo y sensible que el naranja de xilenol, también ha sido empleado para el análisis de este

elemento en aceros (*Pakalns, 1971; Ashton y col., 1974; Iyer y Asari, 1989; Saraswati y col., 1990*). *Dorado y Coedo (1978)* lo aplicaron a la determinación de circonio en aceros, previa separación de la matriz mediante electrólisis con cátodo de mercurio.

Otros métodos basados en la aplicación de diferentes reactivos, tales como PAR (*Saraswati y col., 1990*), oxina (*Van Santen y col., 1965; Dick y Vesely, 1973*), saliciloilhidrazona (*Gallego y col., 1982*), molibdato amónico (*Dehne y Mellon, 1963*), ácido cloranílico (*Hahn, 1957*), eriocromo cianina R junto con quetoamina policíclica (*Mather, 1971*), 2-(6-bromobenzothiazol-2-ylazo)-5-dietilaminofenol (*Zang y col., 1982*) y violeta de pirocatecol (*Young y col., 1958*), entre otros, han sido utilizados para el desarrollo de diversos métodos espectrofotocolorimétricos, si bien no son de empleo generalizado para el análisis de aceros.

En cuanto a la aplicación de técnicas instrumentales, *Coedo y col. (1979)* determinaron el circonio mediante ICP-AES realizando un detallado estudio sobre la selección de líneas analíticas y de las interferencias espectrales. *Yamada y col. (1993)* aplicaron esta técnica, previa separación de la matriz, para la determinación simultánea de elementos traza en hierros de alta pureza. *Danzaki (1996)* realizó la determinación de circonio en hierro de alta pureza utilizando un método de separación previa con cupferron.

Por último, caben destacar los trabajos realizados por *Takahashi y Shimamura (1994)* y *Coedo y Dorado (1995a)*. En el primero de ellos, se presentó un estudio detallado de interferencias iónicas-moleculares, y la manera de resolverlas cuando se analiza circonio en aceros por GD-MS. En el segundo, se analizaron las posibilidades de un sistema de inyección de flujos acoplado a la técnica de ICP-MS cuando se aplica a la determinación de elementos minoritarios en aceros no aleados.

### 1.3.5. Hafnio

El hafnio fue descubierto por D. Cosner y G. Von Hevesey en 1923 (*Lide, 1990-1991*). Se encuentra en la corteza terrestre en una concentración media estimada entre 2,8-

4,5 ppm. Este elemento se encuentra siempre junto con el circonio. Aunque existen alrededor de 40 minerales que contienen estos dos elementos, sus principales fuentes comerciales son el circón y la baddeleyita, además de obtenerse también como subproductos en los procesos de recuperación de otros minerales. El contenido de hafnio en el circón es normalmente un 2% de su contenido en circonio, mientras que en la baddeleyita la proporción de hafnio es <2% respecto al circonio. Una notable excepción son los minerales *thortveitita* noruega y *hafron* mozambiqueño, los cuales fueron comercialmente explotables de 1957 a 1965, con una concentración de hafnio equivalente al 6% de la de circonio (*Habashi, 1997a*).

El hafnio y el circonio se caracterizan por poseer buenas propiedades metalúrgicas y ser muy resistentes a la corrosión en situaciones ambientales extremas. Pero mientras que el circonio es más resistente a la corrosión, el hafnio ofrece mayor resistencia cuando su vida en servicio ocurre a temperatura elevada (*Templeton, 1990*).

El hafnio se utiliza fundamentalmente como aleante en las superaleaciones base níquel. Su adición permite el trabajo de la pieza en temperaturas de servicio que alcanzan los 50°C. El hafnio forma precipitados estables en los límites de grano mejorando la resistencia a la fluencia a alta temperatura (*Habashi, 1997a*). Es un fuerte formador de carburos que se añade a las aleaciones policristalinas para mejorar la ductilidad en el enlace de grano. Al mismo tiempo, incrementa la fracción de  $\gamma/\gamma'$  eutéctico e incrementa la resistencia a la oxidación (*Metals Handbook, 1990*).

El hafnio confiere un incremento de la dureza cuando se adiciona en muy pequeñas cantidades y se somete a un largo proceso de austenización a temperaturas elevadas; es el elemento que forma el nitruro más refractario, lo que impide la solubilización de la austenita y, por tanto, afecta a la dureza. La presencia de hafnio refuerza el enlace entre los cristales del metal, lo que mejora la resistencia a la deformación plástica, a la tracción y la ductilidad a elevadas temperaturas. Además, en los aceros calmados de baja aleación y alto límite elástico produce mejoras en las características de las inclusiones, lo que origina un aumento de la ductilidad (*Metals Handbook, 1990*).

En la actualidad no existen métodos normalizados para la determinación de este elemento en materiales férreos. No obstante, en la bibliografía existen diferentes métodos para su determinación, aunque a veces no presentan muy buena especificidad respecto a su diferenciación del circonio, ya que tienen un comportamiento químico muy similar.

Como ya se ha indicado en el apartado del circonio, *Marczenko (1986)*, en el capítulo 61 de su libro, presentó una recopilación de los métodos de separación y determinación conjunta para ambos elementos. La mayoría de los métodos de análisis son espectrofotocolorimétricos, diferenciándose unos de otros en la sensibilidad o selectividad que proporcionan, si bien todos ellos tienen de común su gran laboriosidad, elevado gasto de reactivos, y errores analíticos derivados de la excesiva manipulación. Los reactivos colorimétricos más utilizados son naranja de xilenol (*Cheng, 1959; Cheng, 1963; Challis, 1969; Kiciak y Gontarz, 1980; Kakade y Shinde, 1995*), arsenazo III (*Savvin, 1964*) y otros reactivos del grupo azo: PAN (*Subrahmanyam y Eshwar, 1976*), PAR (*Subrahmanyam y Eshwar, 1975*); TAN (*Kalyanaraman y col., 1985*) y otros, aunque no están referenciados como específicos para aceros.

*Alimarin y col. (1987)* emplearon una resina de cambio iónico para la retención del hafnio en aceros, junto con otros elementos minoritarios (Sc, Zr, Th) y realizaron una elución posterior para su determinación analítica por Espectrofotocolorimetría.

En cuanto al empleo de otras técnicas instrumentales, *Fernando y col. (1986)* realizaron la determinación específica del elemento en aceros mediante Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma de Corriente Continua (DCP-AES). *Danzaki (1996)* aplicó la técnica de Espectrometría de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-AES) para la determinación de elementos minoritarios en hierros de alta pureza, precipitándolos previamente con cupferron.

Actualmente, el grupo de trabajo ISO/TC 17/SC 1 correspondiente a métodos de determinación química ha publicado en el documento nº 1297 (*ISO/TC 17/SC 1 n°*

1297 2000) una propuesta para la determinación del hafnio en hierros y aceros mediante la técnica ICP-MS.

### 1.3.6. Wolframio

El volframio, también llamado tungsteno, aunque ya era conocido en 1574, fue realmente descubierto en el año 1783 por los hermanos Elhuyar, al analizar un mineral denominado volframita (*Lide, 1990-1991*). El contenido de volframio en la corteza terrestre es del orden de 1,5 ppm y sólo se encuentra en forma combinada. Sus minerales más importantes se clasifican en dos grupos: tungstenita, y tungstanatos (anthoinita, cuprotungstita, ferritungstita, raspita, russellita, sanmartinita, scheelita, stolzita, tungstita, ferberita, hubnerita y wolframita) (*Habashi, 1997a*).

Respecto a su comportamiento metalúrgico, el volframio aumenta la dureza, promueve una estructura de grano fino y mejora la tenacidad y la resistencia a alta temperatura y al desgaste. A elevadas temperaturas de revenido, este elemento forma carburos de wolframio muy duros y estables, que ayudan a prevenir al acero del ablandamiento durante esta etapa. El volframio se utiliza extensamente en los aceros para herramientas de alta velocidad y se ha propuesto como un sustituto del molibdeno en los aceros ferríticos de activación reducida de la industria nuclear (*ASM Specialty Handbook, 1996*).

Dada la enorme influencia que ejerce el volframio en las propiedades de los aceros, es imprescindible realizar su determinación analítica con un alto nivel de precisión y exactitud. En la actualidad, no existe ningún procedimiento normalizado a nivel internacional o europeo. Otros organismos de normalización (British Standard Corporation y l'Association Française de Normalisation) han desarrollado normas analíticas para la determinación del volframio. Las correspondientes a la BS fueron normas basadas, la primera de ellas, en un procedimiento gravimétrico, para determinar contenidos de wolframio >3%; y la segunda en un método espectrofotocolorimétrico aplicable a contenidos inferiores al 3% W. Lamentablemente, fueron

desarrolladas en 1974 y no aparecen reflejadas en la relación actual de normas BS. En cuanto a la norma AFNOR (NF A 06-310:88), recoge la determinación gravimétrica de volframio con cinconina para contenidos superiores al 1%, no cubriendo por tanto los intervalos de concentración de volframio a nivel de residuales o trazas.

En la bibliografía se encuentran recogidos diversos trabajos para su determinación. *Marczenko (1986)*, en el capítulo 57 de su libro, presentó una recopilación de los diferentes métodos empleados para la separación y determinación de este elemento. El volframio, frecuentemente, se ha determinado mediante métodos espectrofotocolorimétricos, basados en el empleo del tiocianato o ditiol. Ambos reactivos no son selectivos, utilizándose también para la determinación del molibdeno, pero cuando se seleccionan las condiciones apropiadas se puede determinar cada uno de ellos en presencia del otro elemento (*Lobinski y Marczenko, 1997*).

Se han propuesto diversos métodos para el análisis del volframio en aceros mediante el uso del tiocianato. *Fogg y col. (1970a)* presentaron una revisión de los métodos (aportando 61 referencias), recomendando un procedimiento para la determinación de este metal en los aceros (*Fogg y col., 1970b*). El volframio reacciona rápidamente originando una serie de complejos amarillos reproducibles cuando se añade tiocianato a una muestra neutra o ligeramente alcalina, seguida de un agente reductor y, a continuación se le lleva a un medio ácido. *Crouthamel y Johnson (1954)* y *Yatirajam y Dhamija (1975)* favorecieron la formación del complejo entre el volframio y el sulfocianuro mediante la adición de ácido tartárico. Otros métodos descritos difieren fundamentalmente en el paso en el cual se forma el complejo coloreado, realizando bien la separación previa del elemento y formación posterior del complejo (*McDuffie y col., 1959; Peng y Sandell, 1963; Fogg y col., 1971; Papadopoulos y Zouto, 1992*), o bien desarrollando directamente el complejo y separándolo posteriormente mediante extracción (*Affsprung y Murphy, 1964; Fogg y col., 1970b; Donaldson, 1975; Puzanowska-Tarasiewicz y col., 1981; Gowda y Rangappa, 1986; Mishra y col., 1987; Mishra y col., 1988; Shukla y col., 1988; Mishra y col., 1990*) o por filtración con membranas de poliuretano seguido de elución (*Raychaudhuri y col., 1992*).

Por otra parte, para la determinación del volframio en aceros se han desarrollado diversos métodos que se basan en la formación de complejos distintos al del tiocianato. Así, *Pashchenko (1968)* estudió la formación del complejo con el violeta de pirocatecol; *Yatirajam y Dhamija (1979)* separaron el volframio de la matriz con alcohol amílico en forma de complejo con el ión hexaciano ferroso; y más recientemente, *Wang y He (1995, 1996b)* realizaron la determinación simultánea de volframio y molibdeno tras formar los correspondientes complejos yodurados en el seno de una espira de mezcla .

*Pérez Ruiz y col. (1985)* mostraron que la presencia de surfactantes, especialmente el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, mejora la absorción del complejo formado entre el volframio y el ácido carmínico. Este mismo surfactante ha sido empleado por *Xu y Parker (1987)* y, nuevamente, por *Pérez Ruiz y col. (1987)* para la determinación de los complejos formados entre el rutin - volframio y el rojo de alizarina S - volframio, respectivamente. *Ronghuan y Jianhua (1995)* utilizaron como surfactante el bromuro de cetiltrimetilamonio junto con la salicilfluorona para la determinación de volframio (VI) en aceros.

Por otra parte, *Cruces Blanco y col. (1995)* llevaron a cabo la determinación espectrofluorimétrica del volframio (y del molibdeno) en aceros empleando rojo de alizarina S a pH 4,3 y bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

También se han desarrollado métodos electroquímicos como la Polarografía (*Bhowal y Bhattacharyya, 1989*) y la Voltametría (*Jiang y col., 1995; Malakhova, 1996*) para la determinación de volframio en los aceros, si bien estas técnicas electroquímicas no son las más empleadas en la industria siderúrgica.

La Espectroscopía de Absorción Atómica aplicada a la determinación de volframio no es la técnica más adecuada cuando se trata de analizar concentraciones a niveles de traza, debido a la formación de compuestos tales como óxidos, carburos o nitruros de wolframio con los productos de combustión de la llama. Estos compuestos son difícilmente disociados incluso empleando la llama de óxido nitroso-acetileno, y de ahí que la sensibilidad no sea buena. No obstante, *Roney (1972)* realizó la determinación de



volframio y silicio en aceros de alta aleación, *Musil y Dolezal (1977)* determinaron el volframio después de la extracción con MIBK del complejo que forma con el tiocianato e inyectando directamente la fase orgánica en una llama  $C_2H_2:N_2O$ , y *Rao y col. (1986)* consiguieron una mejora de un 75% en la señal de volframio tras la adición de  $K_2S_2O_8$  como agente ionizante a las muestras.

La determinación de volframio en aceros también se ha llevado a cabo mediante otras técnicas como la Activación Neutrónica (*Lins y col., 1987; Rajurkar y Zinjad, 1988*), la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (*Hasany y col. 1989*) y la Espectrometría de Emisión Óptica de chispa (*Puttman y col., 1992*). En 1979, *Wuensch* aplicó la técnica ICP-AES a la determinación de volframio en aceros, realizando para ello una minuciosa selección de líneas analíticas. Posteriormente, *Czech y Wuensch (1981)* utilizaron esta misma técnica aplicada a los mismos materiales pero utilizando una fuente de plasma de corriente continua, comprobando una mayor influencia de la matriz que en el trabajo anterior. En 1984, nuevamente *Weunsch y Czech* estudiaron y seleccionaron conjuntamente los parámetros óptimos para la medida del volframio mediante ICP-AES, realizando un estudio de las interferencias existentes.

*Coedo y Dorado (1980)* aplicaron la técnica de ICP-AES a la determinación de diversos elementos, entre ellos el volframio, en aceros aleados. *Brenner y Erlich (1984)* evaluaron la técnica ICP-AES como método alternativo a la determinación de volframio en minerales y aleaciones de volframio, y *Gervasio y col. (2000)* realizaron la determinación de volframio en aceros mediante un procedimiento de inyección de flujo *on line* con una célula de disolución electrolítica y un sistema ICP-AES.

*Jochum y col.,* en 1981, han propuesto la determinación de volframio (entre otros elementos presentes en los aceros) mediante Espectrometría de Masas con fuente de Chispa. *Jiang y Houk (1986)* utilizaron la ablación por chispa en muestras conductoras como sistema de toma de muestra para su posterior análisis por ICP-MS. *Coedo y Dorado (1995a)* aplicaron esta técnica para la determinación de elementos minoritarios en los aceros. En este mismo año, *Kuss y Mueller* realizaron un amplio estudio por ICP-MS sobre interferencias espectrales causadas por iones poliatómicos de volframio en una matriz de acero.

## **CAPÍTULO 2**

### **SISTEMA DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

#### **2. SISTEMA DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS**

##### **2.1. INTRODUCCIÓN**

Los métodos de preparación de muestras dependen completamente de los sistemas de aporte de muestra. En la actualidad, a pesar de las múltiples técnicas disponibles, el sistema más generalizado para la introducción de muestras es el empleo de disoluciones. Para ello se han desarrollado distintos procedimientos que se basan en la utilización de ácidos minerales concentrados o diluidos y sus combinaciones, consiguiéndose atacar una gran variedad de tipos de muestras. Por otra parte, se suelen utilizar bastante los procedimientos que incluyen fusiones alcalinas, sobre todo para los materiales refractarios o de difícil disolución, que posteriormente se extraen en un medio ácido diluido.

Los protocolos de disolución, generalmente específicos para cada muestra, conllevan un gran número de etapas y la adición de una amplia variedad de reactivos, aumentando los problemas de contaminación e incidiendo en el análisis multielemental de las correspondientes disoluciones. Todo ello, unido al empleo de los distintos sistemas de detección, y especialmente a la alta sensibilidad de la técnica ICP-MS, pone de manifiesto la necesidad de reducir en lo posible la adición de reactivos y el número de etapas, y cuidar al máximo la limpieza del material utilizado, la calidad de los reactivos analíticos empleados y el ambiente del laboratorio. Por ello, en todos los lotes de muestras es necesario incorporar ensayos en blanco, con el fin de controlar los frecuentes problemas de contaminación.

En la tabla 2.1.1. se enumeran las propiedades de los ácidos más empleados para el ataque de las muestras y los problemas que ocasionan cada uno de ellos cuando se utiliza la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo. No obstante, en algunos casos es imposible utilizar exclusivamente los reactivos más

apropiados para el ICP-MS, por lo que se deben de poner a punto los procedimientos adecuados para disminuir o eliminar los problemas ocasionados.

Tabla 2.1.1. Propiedades de los ácidos más comunes empleados en la preparación de muestras para su análisis mediante ICP-MS

Ácido	Propiedades
HNO <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxidante fuerte</li> <li>- Puede obtenerse en calidad ultra-alta-pureza (importante para el análisis de trazas)</li> <li>- Bajo punto de ebullición (120°C), lo cual significa largos tiempos de descomposición o la adición de otros agentes oxidantes fuertes para completar la descomposición de la matriz</li> <li>- Es el <b>mejor</b> ácido para el análisis de la muestra mediante ICP-MS, ya que sus componentes se encuentran en el aire</li> <li>- No incrementa las especies poliatómicas</li> </ul>
HCl	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Complejante</li> <li>- Cuando se emplea concentrado es un excelente disolvente de ciertos óxidos metálicos y de metales que son oxidados más fácilmente que el hidrógeno</li> <li>- Bajo punto de ebullición</li> <li>- Este ácido se tiende a evitar en ICP-MS por formar especies poliatómicas importantes que aumentan la complejidad del fondo</li> </ul>
HF	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Complejante</li> <li>- Bajo punto de ebullición</li> <li>- Muy corrosivo</li> <li>- Reactivo muy útil para la disolución de materiales base sílice. Los silicatos se convierten en SiF<sub>4</sub>, el cual puede volatilizarse y mantener en disolución otros analitos de interés.</li> <li>- No se puede utilizar en contacto con piezas de vidrio (nebulizadores, cámaras de nebulización, inyectores, ...)</li> </ul>
HClO <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxidante fuerte en caliente y concentrado, que ataca metales que no responden a otros ácidos</li> <li>- Complejante</li> <li>- En ICP-MS se tiende a evitar. Presenta la misma capacidad interferente que el HCl</li> </ul>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentrado es un efectivo disolvente de metales, aleaciones, óxidos inorgánicos, hidróxidos, minerales y tejidos orgánicos</li> <li>- Cuando se emplea concentrado y caliente en vasos de teflón, es necesario controlar la temperatura de trabajo, ya que su punto de ebullición (339°C) es alto y si se alcanza esa temperatura, se podría destruir o fundir el teflón</li> <li>- Formador de iones poliatómicos</li> <li>- Degrada los conos de níquel</li> </ul>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Se emplea en caliente para la digestión de aleaciones base hierro, evitando la volatilización que se produce de diversos elementos por la presencia del ácido clorhídrico</li> <li>- Buen disolvente de una amplia gama de escorias de aluminio, minerales de hierro, cromo y metales alcalinos</li> <li>- Formador de complejos muy estables con Fe(III), Mo(VI), y W(VI) y de sales muy poco solubles (Zr, Hf, Ti, Sn, Bi, Th, Tierras Raras)</li> <li>- Este ácido interfiere en la determinación de algunos metales (Cu, Ga, Ni, Se, Ti, y Zn)</li> </ul>

## **2.2. PROCEDIMIENTOS DE DISOLUCIÓN**

Los procedimientos convencionales de disolución implican un calentamiento de la muestra en presencia de un ácido (o mezcla de ácidos) por un periodo de tiempo determinado, y en ocasiones un tratamiento del residuo insoluble mediante el empleo de fundentes alcalinos.

El empleo de vasijas cerradas para el tratamiento de muestras ha contribuido notablemente a la mejora de la puesta en disolución de las mismas, ya que el incremento de la presión y la temperatura que se produce en el interior de la vasija de digestión disminuye el tiempo necesario para poner en disolución la muestra. Al ser un sistema cerrado se retienen elementos volátiles (p.e., As, B, Cr, Hg, Se, Sn, ...), siendo además los valores del blanco más bajos, debido a la utilización de menores cantidades de reactivos y a que la contaminación procedente del laboratorio es mucho más baja. El ahorro de tiempo y reactivos son dos factores que inciden directamente en la reducción del coste del análisis.

Con este procedimiento se ha mejorado la disolución de aquellas muestras que presentan elementos refractarios, aunque en ocasiones todavía es necesario emplear fusiones alcalinas para disolver algunas muestras de origen metalúrgico, geológico, etc. Las fusiones alcalinas presentan la desventaja de aportar a la disolución altos niveles de sólidos disueltos y elevadas cantidades de elementos fácilmente ionizables (Na, K, Ca, ...) añadidos durante la etapa de preparación. Por tanto, para que estas muestras se puedan analizar mediante ICP-MS necesitan someterse a grandes diluciones para disminuir el contenido salino, y reducir los problemas que ocasionan la obstrucción de los conos, los efectos de matriz y las interferencias debidas a la formación de iones poliatómicos. En definitiva, las fusiones alcalinas deterioran mucho los límites de cuantificación.

Actualmente, el sistema más utilizado en todos los laboratorios consiste en la disolución de muestras mediante el empleo de hornos de microondas como fuente de calentamiento. Con este sistema se consigue un comportamiento ideal de los ácidos

(o mezclas de ácidos) utilizados cuando se emplean vasijas de digestión cerradas. Así, el  $\text{HNO}_3$  puede alcanzar  $176^\circ\text{C}$ , a aproximadamente 520 kPa ( $\approx 3,57$  atm). Esta temperatura es  $50^\circ\text{C}$  más alta que su punto de ebullición. A esta temperatura tan elevada aumenta sustancialmente su potencial de oxidación y disminuyen los tiempos de reacción. Otros ácidos de uso muy frecuente, como son HCl y HF, presentan comportamientos similares, alcanzando temperaturas como las del  $\text{HNO}_3$ , pero a unos valores de presión parcial distintos (780 kPa  $\approx 5,36$  atm, y 830 kPa  $\approx 5,70$  atm, respectivamente)

La disolución absorbe la energía de microondas en función de su concentración, fuerza iónica y especies moleculares presentes. La temperatura y presión alcanzada en el interior de la vasija depende de la presión parcial de los disolventes en las condiciones de no equilibrio, y de los productos gaseosos formados en las condiciones de equilibrio y durante la descomposición. Debido a que estas condiciones son muy complejas, es difícil predecir los mecanismos de reacción. Por ello, hasta la actualidad, los métodos desarrollados han utilizado datos empíricos para realizar combinaciones representativas de muestras/reactivos; no obstante, la reciente introducción de los sensores de temperatura y presión en los sistemas de digestión por microondas facilitan este trabajo.

### 2.3. SEPARACIÓN Y PRECONCENTRACIÓN

En muchos casos los límites de detección extraordinariamente bajos de la técnica de ICP-MS no implican límites de cuantificación significativamente mejores cuando se comparan con otras técnicas analíticas. Esto es debido a las limitaciones que presenta la técnica ICP-MS en relación con la concentración de los sólidos totales disueltos y a los efectos de matriz causados por la presencia de un elemento o un pequeño número de ellos presentes en elevadas concentraciones. Un método para resolver estos problemas consiste en separar los analitos de la matriz de los elementos mayoritarios. Normalmente, esta separación permite no sólo eliminar los efectos de

matriz sino realizar una preconcentración de los elementos a estudiar, en varios órdenes de magnitud, que se manifiesta con la mejora de los límites de cuantificación.

Los procedimientos de separación y preconcentración empleados en los últimos 22 años para B, Nb, Ta, Zr, Hf y W, se pueden clasificar en volatilización y pirohidrólisis, extracción con disolventes, procesos de intercambio iónico, precipitación-coprecipitación, adsorción cristalina, y técnicas cromatográficas. La mayoría de estos métodos han sido desarrollados, en origen, para la Espectrometría de Absorción Atómica, siendo muchos de estos procedimientos demasiado específicos para ser aplicados a ICP-MS. Cualquiera que sea el procedimiento, necesita, en realidad, ser adaptado o desarrollado de nuevo a las posibilidades de la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo.

### **2.3.1. Volatilización y pirohidrólisis**

De los elementos estudiados, el único que se puede separar de la matriz de hierro en forma gaseosa es el B, el cual se volatiliza en forma de  $\text{BF}_3$  (punto de ebullición  $101^\circ\text{C}$ ),  $\text{BCl}_3$  (punto de ebullición  $12,5^\circ\text{C}$ ),  $(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$  (punto de ebullición  $69^\circ\text{C}$ ) o  $\text{B}_2\text{H}_6$  (punto de ebullición  $-92,5^\circ\text{C}$ ).

El B se volatiliza en forma de  $\text{BF}_3$  procedente de un medio  $\text{HF-H}_2\text{SO}_4$  y utilizando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre. También se puede volatilizar como  $\text{BCl}_3$  a partir de un medio  $\text{HCl}$ . No obstante, el método más utilizado consiste en separar el B de la matriz en forma de  $(\text{CH}_3)_3\text{BO}_3$  tras su esterificación con  $\text{CH}_3\text{OH}$  en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; en este caso, el medio debe ser anhidro y estar exento de  $\text{F}^-$  con el fin de conseguir la formación cuantitativa del compuesto (*Kumamaru y col. 1986*). *Mezger y col. (1984)* y *López Molinero y col. (1993)* han aplicado este método de separación a aceros utilizando como medio ácido una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ . *Hosoya y col. (1986)* utilizaron el mismo medio, pero antes de la esterificación procedieron a la oxidación del hierro con  $\text{HNO}_3$ , y posteriormente, desplazaron el compuesto de B a una disolución de  $\text{NaOH}$  mediante un flujo de Ar.

La separación en forma de gas del resto de los analitos requiere temperaturas muy elevadas; por este motivo, aunque hay métodos descritos en la bibliografía, son procedimientos muy poco utilizados. *Rigin (1989)* describió la forma de volatilizar el W y *Tao y Kumamaru (1995)* volatilizaron B, Nb y Zr después de formar los correspondientes complejos con la 8-hidroxiquinoleína.

Otro sistema para la separación del B del acero en forma gaseosa es la pirohidrólisis propuesta por *Ciba y Smolec (1994)*. En este procedimiento, la muestra es colocada en un tubo de cuarzo y calentada a 1300°C en un horno de resistencia, arrastrando el  $H_3BO_3$  producido con un flujo de gas a 900°C y recogiendo en una disolución de NaOH.

### 2.3.2. Extracción con disolventes

En la bibliografía de los últimos años hay descritos múltiples métodos de extracción con disolventes, aplicados al B, Nb, Zr, Hf y W. De todos ellos, sólo unos cuantos han sido empleados para el análisis de hierros y aceros. Los métodos de extracción con disolventes, referidos a este tipo de muestra, para cada uno de los elementos estudiados, se resumen en las tablas 2.3.1. a 2.3.5.

Tabla 2.3.1. Extracción con disolventes para el B en aceros

Extractante	Disolvente	Medio acuoso	Notas	Referencia
2-etilhexano-1,3-diol	$CHCl_3$	$H_2SO_4$	No interfiere Mn, Cr, V, Ti, Mo, W, Nb, Ta	<i>Donaldson, 1981</i>
4-(4-dietilaminofenilazo)-1-metilpiridinio	$CHCl_3$	Acido 2,6 dihidroxibenzoico+HCl+ $H_2SO_4$		<i>Oshima y col., 1982</i>
2,4-dinitronaftaleno-1,8 diol	$CH_3C_6H_5$	HAc+NaOH	Eliminación previa del Fe	<i>Toe y col., 1982</i>
2-etilhexano-1,3-diol	$CHCl_3$	Ácido	Para acero, Co, Mo, W, Zr y Al metálicos	<i>Mezger y col., 1984</i>
2-metilpentano-2,4-diol	$CHCl_3$	HCl	En ausencia de $F^-$	<i>Aznarez y Mir, 1984</i>
Ácido mandélico-verde de malaquita	$Cl-C_6H_5$ o $C_6H_6$	$H_2SO_4$	$Cl-C_6H_5$ extrae Sb y B. $C_6H_6$ sólo extrae B.	<i>Sato, 1985</i>
$Cd(o\text{-fenantrolina})_3^{2+}$		HF		<i>Dos Santos y Umemura, 1989</i>
2-etil-1,3-hexanodiol	Xileno	Ácido		<i>Baena y col., 1992</i>

Tabla 2.3.2. Extracción con disolventes para el Nb en aceros

Extractante	Disolvente	Medio acuoso	Notas	Referencia
N-bencilanilina	CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		<i>Dorado y Coedo, 1978</i>
5,7-dibromo-8-hidroxiquinolina	CHCl <sub>3</sub>	Ácido tartárico		<i>Bonilla y Sanz Medel, 1978</i>
Butilacetato		Ácido + SCN <sup>-</sup>	Interfiere: Mo, Ti, V, W (50 veces más)	<i>Iyer y Kamath, 1980</i>
Ácido N-4-clorofenil-3,4,5-trimetoxicinamohidroxámico	CHCl <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub> + HCl	Interfiere el Ti y el Zr, el F <sup>-</sup> los enmascara	<i>Agrawal y John, 1984</i>
Perclorato o acetato de 1,2,4,6-tetrafenilpiridinio en etanol	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Ácido ascórbico+KSCN+HCl	Previa extracción del Fe(III) con MIBK	<i>Aznarez y col., 1985a</i>
Ácido N-fenilbenzohidroxámico	CHCl <sub>3</sub>	HCl		<i>Aznarez y col., 1985b</i>
NN'-difenilbenzamidina	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> o CHCl <sub>3</sub>	HCl+SCN <sup>-</sup> +Ácido ascórbico	Comparación C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> :CHCl <sub>3</sub>	<i>Patel y Lieser, 1986</i>
Bromuro de etilenebis-(trifenilfosfonio)	CHCl <sub>3</sub>	Ácido ascórbico +HCl+KSCN	Interfiere: Fe(III), Mo(VI) y W(VI)	<i>Burns y Chimpalee, 1988</i>
Ácido N-p-metoxifenil-2-furilarilohidroxámico	CHCl <sub>3</sub>	HF		<i>Abbasi, 1989</i>
"-benzoinoxima	CHCl <sub>3</sub>	HF	Se coextraen Mo, W y Ta	<i>Lobinski y Marczenko, 1989</i>
Diciclohexil-18-corona-6	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	HCl	Separación sucesiva: Nb, V, Ta, Zr, Hf, Fe	<i>Deorkar y Khopkar, 1991</i>
N-benzoil-N-fenilhidroxilamina	CHCl <sub>3</sub>	HF		<i>Goguel, 1992</i>
Aliquat 3365 (amina Pm elevado)	Xileno	HCl + Ácido ascórbico	Separación: Ta, V, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, U, Mn, Fe, Ni	<i>Karve y Khopkar, 1993</i>
Cloruro de xilometazonio	NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Oxalato + PAR	Previa separación del Fe	<i>Kavipurapu y col., 1993a</i>
Oxamato "-benzoico metanolico (metanolic "-benzoinoxime)	CHCl <sub>3</sub>	HCl		<i>Jarosz y Oszwaldowski, 1993</i>
3-hidroxiflavona en etanol	CHCl <sub>3</sub>	HClO <sub>4</sub>	No interfiere: Fe(II) y (III) Interfiere: V(V) y Ti(IV) y Mo(VI) y W(VI)	<i>Chhakkar y Kakkar, 1995</i>
Ácido N-p-clorofenil-"-fenilestiril acrilohidroxámico	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	HCl		<i>Patel y col., 1996</i>
MIBK		HF	No se coextraen Ti, Zr, Sn, Mo, U, W, Fe y Ta	<i>Lobinski y Marczenko, 1997</i>



Tabla 2.3.3. Extracción con disolventes para el Zr en aceros

Extractante	Disolvente	Medio acuoso	Notas	Referencia
MIBK		NH <sub>4</sub> F	Aleaciones de Ce-Zr-Mg	López y col., 1987
Trioctilamina o Aliquat 336	Xileno	Ácido salicílico	Aleaciones	Sundaramurthi y Shinde, 1989
Tenoyltrifluoroacetona (TTA)	Xileno	HNO <sub>3</sub>	Separación: Fe, Al, Ca, Mg, Ti, Y, Na y Si	Lobinski y col., 1992
Óxido de trifenilfosfina	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	HCl	Aleaciones	Kakade y Shinde, 1995

Tabla 2.3.4. Extracción con disolventes para el Hf en aceros

Extractante	Disolvente	Medio acuoso	Notas	Referencia
Trioctilamina o Aliquat 336	Xileno	Ácido salicílico	Aleaciones	Sundaramurthi y Shinde, 1989
Óxido de trifenilfosfina	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	HCl	Aleaciones	Kakade y Shinde, 1995

Tabla 2.3.5. Extracción con disolventes para el W en aceros

Extractante	Disolvente	Medio acuoso	Notas	Referencia
Isomilalcohol		Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Se coseparan: Mo, V, Ni	Yatirajam y Dhamija, 1979
Hidrocloreuro de dietazina (tiethazine hidrocloreuro)	CHCl <sub>3</sub>	W(V), HCl, KSCN	Se enmascaran el Ti(IV), Nb(V), V(V), Ta(V) y Mo(V) con NaF	Puzanowska-Tarasiewicz y col., 1981
"-benzoinoxima	CHCl <sub>3</sub>	Ácido	Se coextraen Mo, Nb y Ta	Korey y Goulden, 1985 Perez Ruiz y col., 1987
BPHA	CHCl <sub>3</sub>	Ácido	Se coextraen Mo, Nb y Ta	Roy y Das, 1986 Goguel, 1992
Periciazina	CHCl <sub>3</sub>	W(V), HCl, NH <sub>4</sub> SCN		Gowda y Rangappa, 1986
N-fenilacetamida o fenil-(sustitución)-acetamida	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	W(V) y SCN <sup>-</sup>	Interfiere: Nb, F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Mishra y col., 1987
NN-difenilbenzamidina	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	SnCl <sub>2</sub> , HCl, KSCN	Se prueban distintas amidinas	Shukla y col., 1988
Tioacetanilida	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	SnCl <sub>2</sub> , KSCN	Se utiliza para aceros	Mishra y col., 1990

Actualmente, los procesos de extracción más utilizados son los que emplean el DDTC y el APDC (derivados del ácido ditiocarbámico) para todos los metales de transición. No obstante, *Lobinski y Marczenko (1997)* han señalado como reactivos más específicos la 8-hidroxiquinoleína para el Nb y las  $\beta$ -dicetonas para el Zr y el Hf, no destacando especialmente ninguno para el B, Ta y W.

Los métodos de extracción con disolventes permiten separar eficazmente la matriz si la capacidad de la fase orgánica es grande, si el método es lo suficientemente selectivo para no coextraer los elementos traza, y si la muestra presenta una composición a nivel de macrocomponentes lo suficientemente simple. Los reactivos más utilizados para la separación del hierro prácticamente quedan reducidos al empleo de la MIBK (*Cizek y Studlarova, 1983; Capitán y col., 1986; Iyer y Asari, 1989, Naka y Gregoire, 1996*), el diisopropiléter (*Cizek y Studlarova, 1983*), el etiléter (*Coedo y Dorado, 1985*), la acetilacetona (*Mckaveney y Freiser, 1957*) y los ácidos hidroxámicos en distintos disolventes orgánicos (*Chandravanshi y Amsalu, 1984; Capitán y col., 1986*). De forma general, el hierro puede ser extraído como complejo clorurado o como complejo sulfo-cianurado mediante disolventes orgánicos que contengan oxígeno en su estructura (p.e., MIBK, éteres, etc).

### 2.3.3 Procesos de intercambio iónico

Para el estudio del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W, *Lobinski y Marczenko (1997)* indicaron que el B no se retiene en cambiadores catiónicos o resinas quelatantes (p. e. Chelex-100). De igual forma, estos autores indicaron que los cambiadores aniónicos retienen el B selectivamente y son muy útiles cuando la concentración del elemento es muy reducida o si la sensibilidad de la técnica utilizada es muy pobre. Normalmente, para la adsorción de B se suelen utilizar las resinas sintéticas Amberlite XE-243 o Amberlite IRA 743. Otro sistema muy utilizado está basado en la formación del complejo  $\text{BF}_4^-$  y su retención con un adsorbente que contenga en su estructura un grupo amínico terciario.

Respecto al Nb, Ta, Zr, Hf y W, *Lobinski y Marczenko (1997)* han indicado que el Nb se puede separar mediante cambiadores aniónicos o catiónicos como complejo fluorurado o como peróxido. El Ta se separa en forma de complejo fluorurado bien con cambiadores aniónicos o bien con esponjas de poliuretano. El Zr y el Hf se retienen en cambiadores catiónicos fuertes cuando se encuentran en forma de complejo con flúor, oxalato, ascorbato o sulfato. También pueden ser separados en esponjas de poliuretano cuando se encuentra en forma de complejo tiocianurado. El W puede ser retenido sobre cambiadores aniónicos.

En los últimos 10 años se han publicado diferentes métodos específicos para la separación-preconcentración del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W del acero o para la separación del hierro del resto de los elementos presentes en la muestra. *Yamada y col. (1993)* han utilizado una minicolumna Dowex 1x8 para separar Nb, Ta, Zr, W, Sn y Mo de la matriz de hierro en muestras de hierro de alta pureza. *Raychaudhuri y col. (1992)* han separado el W como complejo sulfocianurado en medio HCl de la matriz de hierro mediante el empleo de una esponja plástica de poliuretano. *Papadopoulos y Zouto (1992)* pusieron a punto la separación del W y Mo del hierro en aceros, utilizando una columna de cambio iónico (Dowex-1). Este mismo cambiador iónico es el que han utilizado en sus trabajos *Wang y He (1995, 1996b)* para la separación y determinación de estos dos elementos en aceros.

Por otra parte, *Wang y col. (1996)* han determinado el B después de eliminar la matriz del acero mediante su retención en una columna de cambio catiónico rellena de la resina 732.

#### **2.3.4. Precipitación**

Los métodos existentes de precipitación se basan en los fundamentos de la química clásica de vía húmeda, pero igual que en todos los procedimientos indicados, conducen a separaciones demasiado específicas. Por ello, la aplicación de estos sistemas de separación conlleva el desarrollo de nuevos métodos que sean capaces

de efectuar separaciones adecuadas a la capacidad multielemental del ICP-MS. Todos estos procesos pueden llevarse a cabo bien mediante la precipitación de los elementos minoritarios, permaneciendo en disolución la matriz de la muestra, o bien mediante la precipitación de los macrocomponentes de la muestra, dejando los elementos traza en la disolución. La precipitación de los analitos a nivel traza necesita de los denominados colectores, para promover la separación de los analitos y facilitar la separación de la disolución. La precipitación de los macrocomponentes para dejar en la disolución los elementos traza es un procedimiento poco utilizado, ya que se producen pérdidas de los analitos debido a su adsorción sobre el precipitado, dando lugar a la formación de cristales mezclados y a efectos de post-precipitación.

Por esta razón, la precipitación del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W en los hierros y aceros de baja aleación no es un método muy utilizado debido a la gran diferencia de concentraciones entre la matriz y los analitos. Normalmente, este sistema se utiliza para los aceros aleados con alguno de estos elementos, existiendo normas que especifican el rango de aplicación (p. ej. ISO/DIS 13899 para la determinación de Nb y W en aceros aleados mediante gravimetría).

Estos procedimientos de separación han sido aplicados por *Capitán y col. (1984)* para precipitar el Zr en forma de óxido, y por *Martínez-Vidal y col. (1986)* para precipitar el Zr después de enmascarar el hierro con hidroxilamina, en forma del correspondiente complejo formado con un derivado del ácido hidroxámico, el DTDSHA; en ambos casos la aplicación se ha realizado sobre aceros aleados.

### **2.3.5. Otros métodos de separación**

Una manera muy efectiva de separar el hierro en su forma elemental es mediante el empleo de un proceso electrolítico. Este método permite, en una única operación, la separación sobre un cátodo de mercurio de grandes cantidades de hierro cuando se encuentra en un medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. *Majeed y col. (1987)* han realizado una

separación electrolítica del Nb enmascarando el Fe(III) residual con ácido ascórbico para realizar la determinación de Zr en muestras de acero.

La separación del Nb en forma de microcristales ha sido utilizada en 1992 por *Burns y Chimpalee*; para ello utilizaron cloruro de (1-naftilmetil)-trifenilfosfonio en etanol y posteriormente extraen los microcristales sobre p-diclorobenceno. *Puri y col. (1998)* proponen un sistema similar, en el que adicionan a la muestra 8-quinolinol en acetona, adsorbiéndose el complejo formado sobre naftaleno que se separa por filtración.

La utilización de técnicas cromatográficas para la separación del B, Nb, Ta y W de la matriz de hierro han sido propuestas por distintos autores. En 1979, *Deng* estudió la posibilidad de emplear la cromatografía para la determinación de W y Mo en aceros de alta aleación, utilizando como fase estacionaria microesferas de poliestireno. *Motomizu y col. (1983)* han utilizado la cromatografía líquida de cambio iónico para la determinación de B en aceros, utilizando una columna de TSK LS-410 y como fase móvil el bromuro de tetrabutilamonio en metanol. Por último, *Vin y Khopkar (1991)* han desarrollado un método de separación cromatográfica de Nb y Ta en una muestra de acero inoxidable. El método consiste en inyectar una porción de la muestra en HCl en una columna que contiene bis-(2-etilhexil) hidrogeno fosfato sobre gel de sílice, utilizando como eluyentes una mezcla de  $H_2O_2$  -  $H_2SO_4$  para el Nb, y de HCl - ácido tartárico para el Ta.

---

## **PARTE EXPERIMENTAL**

---



## CAPÍTULO 3

### INSTRUMENTACIÓN, MATERIAL DE LABORATORIO Y REACTIVOS

#### 3. INSTRUMENTACIÓN

##### 3.1. HORNO MICROONDAS

Para la disolución de las muestra se ha utilizado un sistema de digestión por microondas *MLS 1200 Mega* con tecnología *MDR (Microwave Digestion Rotor)*, de *Milestone SRL*, equipado con una unidad de control de presión (*APC-30*) y una de temperatura (*ATC-300*). Este sistema está controlado por un terminal remoto (*Mega-240*) y lleva incorporado un módulo de aspiración *EM-5* (figura 3.1.1.).



Figura 3.1.1. Fotografía del Sistema de digestión por Microondas *MLS 1200 Mega*, a su derecha está situado el terminal remoto *Mega-240* y a su izquierda el módulo de aspiración *EM-5*.

La cámara de trabajo está forrada por un revestimiento de 5 capas de PTFE y presenta, en la parte superior delantera izquierda, dos conexiones para los sensores de temperatura y presión.



Esta unidad está conectada a un terminal *Mega 240*, que controla y ejecuta los programas de digestión de las muestras. En este terminal se selecciona el tiempo de digestión, la potencia de trabajo y los valores máximos de temperatura y presión alcanzables durante el proceso de disolución. Así mismo, la unidad registra automáticamente los valores de presión y temperatura respecto al tiempo, medidos por los sensores en una vasija de control.

La potencia de las microondas generadas por el magnetrón es de 1200 W, suministrando 1000 W dentro de la cámara de trabajo. Un microprocesador controla la emisión de la potencia, en incrementos de 10 W, dentro del rango de 10 a 1000 W. Las microondas emitidas son de naturaleza no pulsada en los modos de 250 W y 1000 W, y pulsada para el resto. Los distintos modos se ajustan tomando como referencia los 1000 W en un rango de ciclos (T) de 1/10 y de 50/10, según la siguiente ecuación de potencia:

$$P_{MW} = 1000 \text{ W} \frac{t_{AN}}{T}$$

donde:  $P_{MW}$ : Potencia de trabajo;  
 $t_{AN}$ : tiempo en marcha del magnetrón;  
T: amplitud del pulso

La amplitud de los pulsos puede ajustarse de 0,1 a 5 s. Esto significa que la potencia seleccionada es regulada por posiciones *ON/OFF* del magnetrón durante periodos que van desde 0,1 a 5 s.

La frecuencia utilizada por el magnetrón es de 2450 MHz, equivalente a una longitud de onda de 12,25 cm.

El sistema *MDR-1000/6/100/110* está formado por un rotor de PPE. La secuencia numérica se corresponde con la siguiente nomenclatura: 1000 es el valor en Kg de la carga que puede soportar el cierre de cada vaso sin deformación; 6 es el máximo número de vasijas que se pueden utilizar simultáneamente; 100 es el volumen en ml de la vasija; y 110 es la presión máxima a la que se puede trabajar, expresada en bares.

Las vasijas *HPS* están fabricadas en TFM de alta densidad, con punto de fusión en 330°C. Estas vasijas están protegidas exteriormente por un escudo de alta resistencia mecánica y térmica, capaz de soportar temperaturas de 334°C.

La vasija se cierra mediante una cubierta de TFM, sobre la que se coloca un plato de adaptación y una pieza de regulación de la presión. La cubierta se fija a la vasija mediante un anillo de protección de TFM, con un orificio de salida de gases, en caso de sobrepresión. Una de las seis vasijas es la de control, que presenta en la cubierta dos orificios para colocar los sensores de presión y temperatura.

En la figura 3.1.2. se muestra el rotor y las distintas piezas que forman una vasija de alta presión.

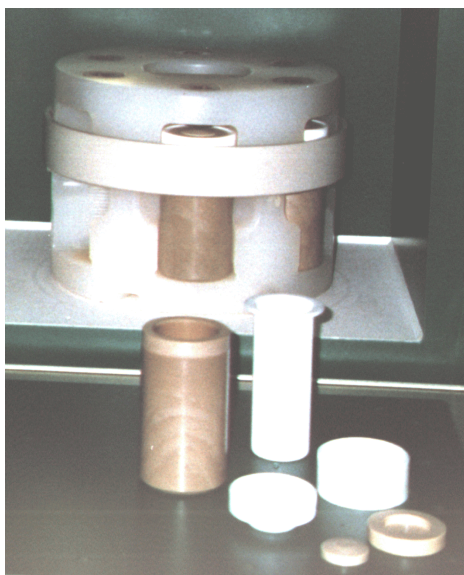


Figura 3.1.2. Fotografía del rotor MDR-1000/6/100/110 y de las piezas que forman una vasija de alta presión

### 3.2. SISTEMA ICP-MS

Para la determinación cuantitativa, se ha utilizado un Espectrómetro de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS) modelo *ELAN - 6000* (*Perkín Elmer, Sciex*) (figura 3.2.1.) controlado, en tiempo real, por un ordenador mediante el software *ELAN NT 6000* (versión 2.3.1).



Figura 3.2.1. Fotografía del ICP-MS *ELAN 6000*  
(Perkin Elmer, Sciex)

### 3.2.1. Espectrómetro *ELAN 6000*

El *ELAN 6000*, mostrado en la figura 3.2.1, es un sistema analítico compuesto por una fuente de plasma de acoplamiento inductivo y un espectrómetro de masas.

El sistema consta de tres componentes fundamentales: la fuente de iones ICP, el espectrómetro de masas y la interfase que une ambos. El conjunto incluye un sistema de vacío, implícito en todo espectrómetro de masas. A continuación se realiza una breve, pero específica descripción de los principales componentes del *ELAN 6000*.

#### 3.2.1.1. Sistema de nebulización

Consiste en una cámara tipo *Scott* resistente a la corrosión y un nebulizador de flujo cruzado *Gem-Tip*.

### 3.2.1.2. Antorcha y Generador de RF

El *ELAN 6000* utiliza una antorcha desmontable de cuarzo con un inyector de alúmina fundida. Es optativo el empleo del inyector de cuarzo.

El generador de RF de 40 MHz proporciona un eficiente acoplamiento de la potencia al plasma, asegurando su estabilidad. La potencia de trabajo y el autoacoplamiento del generador están controlados por el ordenador, permitiendo un rango operativo entre 600 y 1600 W.

### 3.2.1.3. Interfase y sistema de vacío

La interfase del *ELAN 6000* puede utilizar conos de níquel o platino, dependiendo de la aplicación. El cono de muestreo tiene un orificio de 1,1 mm y el de extracción tiene un orificio de 0,9 mm. Ambos se han diseñado de manera que se minimicen los problemas de obstrucción cuando se utilizan muestras con elevada concentración salina.

La interfase del *ELAN 6000* responde a una patente *PlasmaLock*, que garantiza un potencial cero. Está integrada en el circuito del generador de RF y elimina todas las descargas secundarias, sin necesidad de conexiones externas. Este sistema minimiza los deterioros en los conos, estabiliza la distribución de energía de los iones, y permite una variación rápida de las condiciones operativas del plasma.

Dado que las dos partes fundamentales del sistema, plasma y espectrómetro de masas, funcionan a diferentes presiones, el *ELAN 6000* incluye un importante conjunto de bombas de vacío. La diferencia de presiones existente entre el exterior y el interior del espectrómetro se consigue mediante dos tipos distintos de bombas. En la primera etapa de vacío se consigue una presión de 1 torr mediante una bomba rotatoria de paletas. La segunda etapa de alto vacío se consigue mediante la actuación de tres bombas: una de ellas es igual a la anterior, y las otras dos son bombas turbomoleculares que permiten alcanzar una presión de  $2,86 \cdot 10^{-5}$  torr (en funcionamiento).

Para mantener las altas diferencias de presión entre el exterior y la parte interna del cono de extracción, el sistema dispone de una válvula de corredera que se cierra en el momento que se apaga el plasma. Este sistema permite que los conos se limpien o cambien sin necesidad de romper el vacío del espectrómetro de masas.

#### 3.2.1.4. Lentes iónicas (*AutoLens*)

El sistema *AutoLens* del conjunto de lentes iónicas del *ELAN 6000* favorece la trayectoria de los iones. La geometría del diseño del conjunto formado por las lentes, el cuadrupolo y el disco barrera (*shadow stop*), cuyo esquema se muestra en la figura 3.2.2, reduce el número de elementos ópticos, favorece el desplazamiento de los iones y simplifica la optimización del sistema.

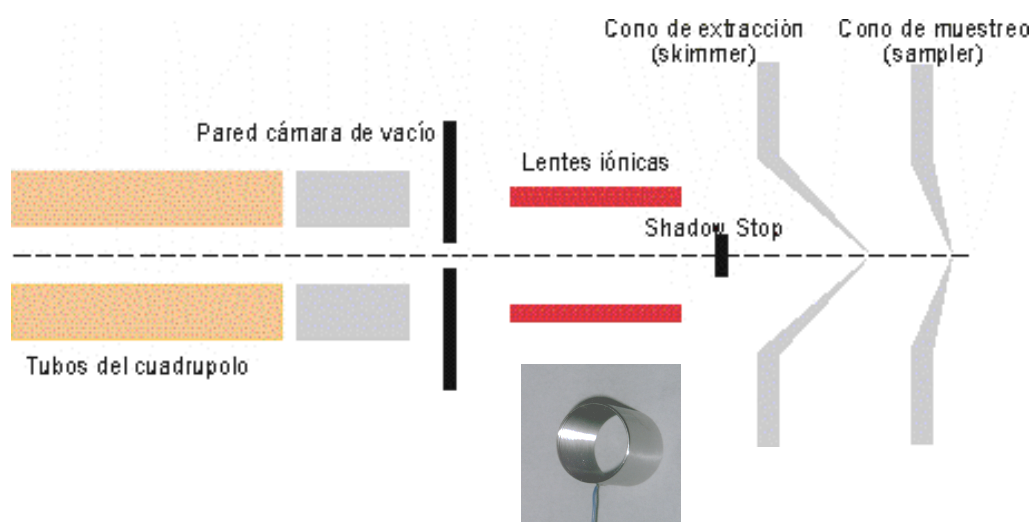


Figura 3.2.2. Esquema de la configuración del disco barrera, las lentes iónicas y el cuadrupolo en el *ELAN 6000* y fotografía de las lentes iónicas

Para la optimización se actúa sobre el software que permite el ajuste dinámico del voltaje del sistema de lentes, para cada elemento, mientras el cuadrupolo realiza el barrido. La posibilidad de optimizar el voltaje de las lentes con carácter multielemental es esencial para conseguir el máximo de sensibilidad para cada analito en una matriz determinada.

### 3.2.1.5. Cuadripolo

El cuadripolo del *ELAN 6000* (figura 3.2.3.) está alimentado por un generador de alta frecuencia de 2,5 MHz, diseñado para originar un perfecto campo hiperbólico que favorece la capacidad de resolución y la eficacia de transmisión de los iones, minimizando las interferencias espectrales.

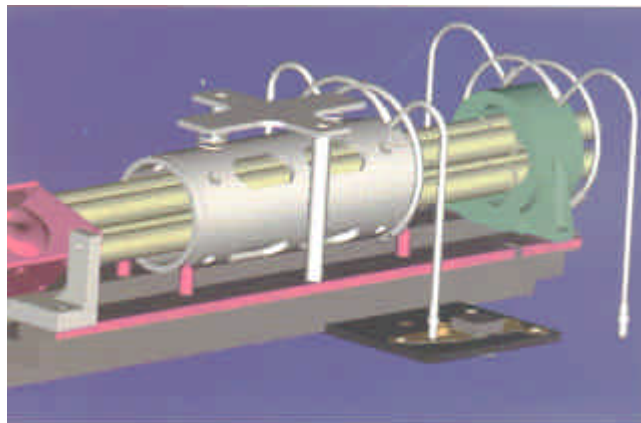


Figura 3.2.3. Esquema del cuadripolo del *ELAN 6000* y fotografía de una sección del mismo

Está formado por cuatro cilindros paralelos de cerámica y metalizados con oro, y montados sobre collares cerámicos. El coeficiente de expansión térmica de los tubos se encuentra equilibrado en toda su longitud, lo cual favorece la estabilidad en cuanto a calibración de las masas.

### 3.2.1.6. Sistema de detección (*SimulScan*)

El *ELAN 6000* utiliza un detector en modo dual que cubre un rango dinámico de ocho ordenes de magnitud en un barrido simple, permitiendo la medida de forma analógica y de pulsos, con total protección del detector. Esto permite, junto con su circuito *SimulScan*, que tanto las señales altas (*analógicas*) como las bajas (*pulsos*) sean medidas simultáneamente, utilizando contadores dual independientes en el analizador multicanal.

Este detector se encuentra en el interior de la cámara de vacío y está formado por 26 dínodos que se encargan de realizar el proceso multiplicador de los electrones. Cuando el ión que atraviesa el cuadripolo golpea el primer dínodo, cambia de trayectoria,

produciendo la separación de los iones del analito del ruido de fondo, reduciendo éste y mejorando la señal. Después de este choque en el primer dínodo, se generan electrones secundarios que se irán multiplicando según golpean en los siguientes dínodos. Al llegar al extremo final, la señal se transforma mediante el sistema electrónico y se registra en el ordenador. Si el choque en el primer dínodo alcanza un valor de  $3 \times 10^6$  cuentas, salta automáticamente un dínodo que se encuentra conectado a un potencial de tierra, y, a su vez, se desconecta el detector en modo de pulsos. La zona analógica del detector sólo mide la corriente producida por los iones que chocan en los primeros 13 dínodos.

### 3.2.1.7. Sistema de control (*Controller*) y diagnóstico en tiempo real

El sistema de control (*Controller*), junto con el software *ELAN NT 6000* (versión 2.3.1), permite monitorizar en continuo alrededor de 70 parámetros para asegurar el correcto funcionamiento del sistema. La figura 3.2.4 muestra el estado de los subsistemas individuales. El diagnóstico en tiempo real es de gran importancia para el mantenimiento del equipo.

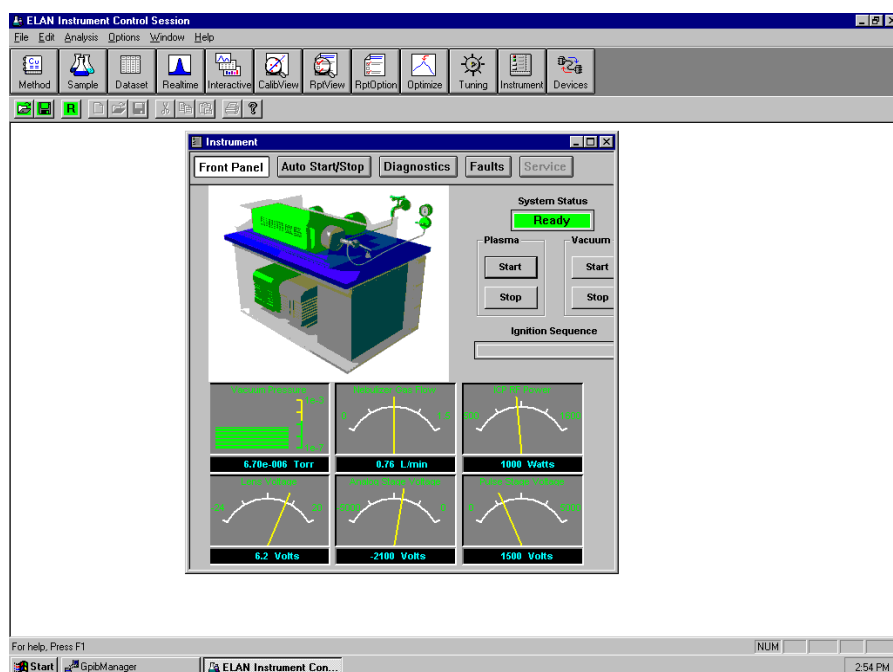


Figura 3.2.4 Visión del sistema de diagnóstico del *ELAN 6000*

### 3.3. SISTEMA DE INYECCIÓN DE FLUJOS

Se utiliza un sistema de inyección de flujos *FIAS 400 Perkin Elmer*. Este sistema FIAS se puede controlar por el software *ELAN NT 6000* del ICP-MS.

El sistema posee dos bombas peristálticas con ocho canales cada una, permitiendo la conexión de hasta 16 tubos de diámetro interno comprendido entre 0,13 y 3,18 mm. Ambas bombas pueden funcionar independientemente a velocidades comprendidas entre 30-120 rpm.

El *FIAS 400* tiene una sola válvula con cinco puertos donde se colocan el bucle de muestra, el canal de la disolución portadora, el de la muestra y el sistema de desagüe. El equipo dispone de un dispositivo que permite conectar un flujo de gas entre 40 y 250  $\text{ml min}^{-1}$ , con una carga de 300-400 kPa. Este dispositivo está controlado automáticamente por un sensor que detiene la corriente a los 10 minutos de no ser activado.

#### 3.3.1. Modo de operación y acoplamiento al ICP-MS

En la figura 3.3.1. se muestra un esquema del sistema *FIAS 400*. Normalmente, la bomba 1 (derecha) se utiliza para cargar el bucle de muestra, y la bomba 2 (izquierda) se emplea para inyectar la disolución portadora hasta el nebulizador del ICP-MS. En un segundo paso, la bomba 1 se detiene, la válvula cambia a la posición de inyección de muestra y la bomba 2 empuja la muestra hasta el nebulizador.

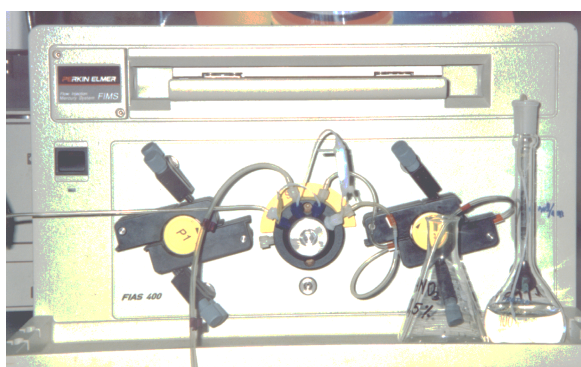


Figura 3.3.1 Fotografía del sistema *FIAS 400* (Perkin-Elmer)



La vía de conexión entre el *FIAS 400* y el sistema de nebulización del ICP-MS es un tubo capilar de PTFE de aproximadamente 30 cm de longitud.

Las velocidades de las bombas, la posición de la válvula y los tiempos de llenado y de inyección (medida), se controlan mediante el software *ELAN NT 6000*.

### 3.4. SISTEMA DE ABLACIÓN POR CHISPA

El equipo de ablación por chispa utilizado es el *Jobin Yvon Spark Ablation Stand (JY-SAS)* (figura 3.4.1a). Este equipo se controla mediante su propio programa informático cuando está acoplado con el espectrómetro de emisión atómica con fuente de plasma de acoplamiento inductivo *JY 24 ICP*. No obstante, para su acoplamiento con el *ELAN 6000*, se ha desarrollado un sistema electrónico de control manual (figura 3.4.1b).

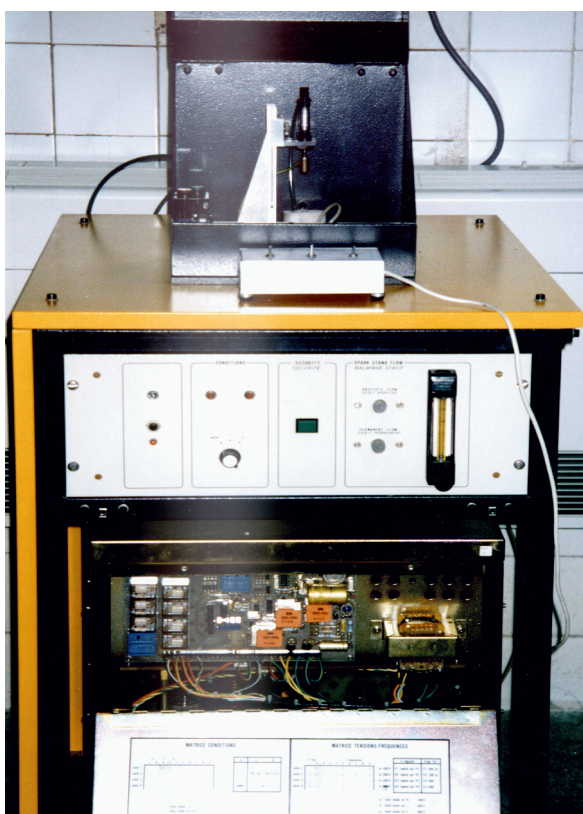


Figura 3.4.1 a Fotografía del sistema de Ablación por Chispa *Jobin Yvon- Spark Ablation Stand (JY-SAS)*



Figura 3.4.1 b Fotografía del sistema electrónico para el control del acoplamiento del *JY-SAS* con el *ELAN 6000*

### 3.4.1. Equipo y acoplamiento al ICP-MS

Los sistemas de ablación por chispa producen la erosión de la superficie de la muestra. Las partículas generadas son transportadas mediante un flujo de argón al interior del inyector de la antorcha del plasma.

Las condiciones de trabajo en el equipo están definidas por tres parámetros: Resistencia (R: 0 y 2,2 S), voltaje (V: 400, 500 y 600 V) y velocidad de repetición (f: 100, 200, 300 y 400 Hz).

La selección de los parámetros de 2,2 S, 400 V y 100 Hz configuran las condiciones más débiles de descarga, mientras que la selección de 0 S, 600 V y 400 Hz son las más enérgicas. La capacitancia es de 1 : F y la inductancia de 20 : H para todas las posibles condiciones analíticas.

La cámara de ablación es un cilindro de material cerámico con un orificio central de 1 cm de diámetro, por donde atraviesa un electrodo de wolframio de 2 mm de diámetro que actúa como ánodo. Esta cámara está limitada en la base por un cuerpo de teflón que soporta el ánodo, y en la parte superior por la muestra, que hace las veces de cátodo cuando se cierra el circuito.

El cuerpo cerámico presenta dos orificios enfrentados a diferente altura, que sirven de entrada y salida para el gas de arrastre. El argón se conduce mediante un tubo de PTFE hasta el orificio inferior, chocando perpendicularmente con la superficie de la muestra y saliendo paralelo a ésta por el orificio superior (figura 3.4.2.). La muestra se transporta, hasta el sistema de medida, mediante un tubo de PTFE de 5 mm de diámetro y 1 m de longitud.



Figura 3.4.2. Detalle del circuito recorrido por el flujo de Ar

La conexión del sistema de ablación con el ICP-MS se realiza directamente al inyector de la antorcha.

Debido a que la introducción de muestras en estado sólido origina problemas de deposición de partículas dentro del inyector y, lo que es peor, en los conos de la interfase, produciendo inestabilidad de la señal y bloqueo de los conos, se diseñó en los laboratorios del CENIM y colocó un separador de partículas gruesas (ciclón) entre la cámara de descarga y la antorcha del plasma (figura 3.4.3). El argón cargado con la muestra entra por un lateral del ciclón y describe un movimiento espiral descendente. Las partículas de gran tamaño chocan con las paredes, por efecto de la fuerza centrífuga, y se separan por gravedad. El gas de arrastre con el resto de las partículas de menor tamaño converge hacia el interior y se desplaza en sentido ascendente para ser transportado hasta el inyector.



Figura 3.4.3. Separador de partículas gruesas (ciclón), diseñado en los laboratorios del CENIM

### 3.5. ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Se ha utilizado un espectrofotómetro de absorción atómica *SpectrAA-40* controlado por la estación de datos *DS-15* de *VARIAN TECHTRON*.

### 3.6. MICROSCOPIO ÓPTICO

Se ha utilizado un microscopio óptico *REICHERT-JUNG* modelo *MeF2a* al que se le ha acoplado una cámara fotográfica automática con formatos 4x24"/9x12 cm y 35 mm.

### 3.7. MATERIAL DE LABORATORIO

El material de laboratorio empleado en la realización del presente trabajo ha sido el siguiente:

S Material común de laboratorio: vasos, embudos de extracción y matraces de vidrio y de PTFE y/o PPE con distintas capacidades.

Para eliminar las posibles contaminaciones, todo el material se trata según la siguiente secuencia: HCl (caliente) - agua destilada - HNO<sub>3</sub> (caliente) - agua destilada. Este material se mantiene en un medio ácido nítrico diluido (1:3) hasta su utilización, previamente a la cual se lava tres veces con agua desionizada.

S Balanza analítica AE50 de Mettler, con una resolución de 0,0001g.

S Para la adición de microvolúmenes, al objeto de preparar las disoluciones de calibración, se han empleado micropipetas de 100 y 1000 : l *Calibra 822* de *SOCOREX*, con puntas de PPE.

S Sistema de purificación de agua Opcion 3B-240 conectado en serie a un sistema ultrapurificador de alto flujo Maxima 240 (Elga Ltd, Inglaterra).

S Placa calefactora modelo Combiplac, de Selecta.

S Para ajustar el pH de las disoluciones, se ha utilizado un pH-metro *Methrom 691* acoplado con un valorador automático *Methrom Dosimat 725*.

S Dos células de electrólisis, diseñadas para el tratamiento de muestras cuando se aplica el sistema de separación de la matriz mediante electrólisis con cátodo de Hg. Se describen en el capítulo 5, correspondiente a disolución, preparación y pretratamiento de las muestras.

La fuente de alimentación de la electrólisis es *IKA ELEKTROLYSE*, de *IKA Labortechnik, Janke&Kuntel*.

S En los distintos procesos de tratamiento de las muestras se han utilizado, para la circulación de disoluciones, bombas peristálticas *Minipuls* modelo *G-MP-HP4*, con 4 canales independientes y 10 rodillos que hacen posible un flujo constante y sin pulsaciones.

S Para la limpieza de las muestras en estado sólido se ha utilizado una lijadora mecánica con sistema de aspiración de partículas, empleando banda abrasivas de óxido de circonio con un tamaño de grano de 60 (/200 : m).

### 3.8. REACTIVOS

Los reactivos empleados para el desarrollo de este trabajo han sido los siguientes:

Para la preparación de todas las disoluciones y a lo largo de todos los procedimientos analíticos desarrollados se utilizó agua desionizada de 18 MS cm de resistencia específica a 25°C.

1. Disolución patrón de B de 1000 mg l<sup>-1</sup> para Espectroscopía Atómica, de *Fisher Scientific Company*.
2. Disolución patrón de Nb de 100 mg l<sup>-1</sup>, preparada mediante fusión de 0,1430 g de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*Theodor Schuchard*) con 0,5 g de KHSO<sub>4</sub> en un crisol de platino. La masa fundida se extrae en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido (1:3) y se enrasa a 1 l con la misma disolución ácida.

3. Disolución patrón de Ta de 100 mg l<sup>-1</sup>, preparada mediante fusión de 0,0610 g de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*Theodor Schuchard*) con 0,2 g de KHSO<sub>4</sub> en un crisol de platino. La masa fundida se extrae en medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido (1:3) y se enrasa a 500 ml con la misma disolución ácida.
4. Disolución patrón de Zr de 1000 mg l<sup>-1</sup>, preparada por disolución de 3,5326 g de ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (*Merck*) en 5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Cuando la sal se ha disuelto se añaden otros 5 ml y se calienta hasta la formación de humos. Una vez enfriada, se extrae con 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y se afora a 1 l con H<sub>2</sub>O.
5. Disolución patrón de Hf de 1000 mg l<sup>-1</sup> para Espectroscopía Atómica, de *Bernd Kraft*.
6. Disolución patrón de W de 1000 mg l<sup>-1</sup>, preparada por disolución de 1,7942 g de WO<sub>4</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (*Merck*) en H<sub>2</sub>O y se afora 1 l.
7. Disolución patrón de Be de 1000 mg l<sup>-1</sup>, preparada mediante la disolución de 9,8275 g de SO<sub>4</sub>Be·4H<sub>2</sub>O (*Merck*) en 25 ml de una disolución de HCl diluido (1:3) y aforada a 500 ml con H<sub>2</sub>O.
8. Disolución patrón de Rh de 1000 mg l<sup>-1</sup> para Espectroscopía Atómica, de *Sigma*.
9. Disolución patrón de Y de 100 mg l<sup>-1</sup>, de *Spectrascan*.
10. Disolución patrón de <sup>10</sup>B de 1000 mg l<sup>-1</sup>, preparado a partir de ácido bórico enriquecido en el isótopo <sup>10</sup>B (H<sub>3</sub><sup>10</sup>BO<sub>3</sub>, con 97% de átomos de <sup>10</sup>B), de *Sigma-Aldrich*.
11. Ácido nítrico al 65% (m/m), ácido clorhídrico al 37% (m/m), ácido fluorhídrico al 48% (m/m) y ácido sulfúrico >96% (m/m), de *Merck Suprapur*.
12. Amoniaco al 30% en NH<sub>3</sub>, de *Panreac*.
13. Agua oxigenada al 33% p/v, de *Panreac*.
14. Metilisobutilcetona del 99% de pureza de grado GC, de *Fluka*.
15. Acetilacetona del 99,5% de pureza de grado GC, de *Merck*.
16. Cloroformo (CHCl<sub>3</sub>) del 99,9% de pureza, grado HPLC, de *Panreac*.
17. Resina de cambio iónico Dowex 1x8-100, de *Aldrich*.
18. Mercurio metálico con una pureza del 99,9995% A.C.S.
19. Bisulfato potásico de pureza >99%, de *Panreac*.
20. Hierro en polvo Puratronic de 99,998% de pureza, de *Johnson Matthey, GmbH*.
21. Oxalato de hierro (FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) Puratronic de 99,999% de pureza, de *Johnson Matthey, GmbH*.

**Nota** Dado el rango de las bajas concentraciones consideradas, es difícil asegurar una matriz de hierro que esté totalmente exenta de los elementos que se están estudiando. Por esta razón, se han comparado dos tipos de matriz de hierro, una de ellas, Fe (*Johnson Matthey*), y otra, oxalato de hierro ( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), en la proporción estequiométrica adecuada (0,3222 g de oxalato de hierro  $\leftrightarrow$  0,1 g de Fe). No se observaron diferencias al utilizar una u otra matriz, por lo que se ha seleccionado el Fe metal para la preparación de una matriz sintética similar a los problemas.

## CAPÍTULO 4

### DISOLUCIÓN, PREPARACIÓN Y PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

#### 4. DISOLUCIÓN, PREPARACIÓN Y PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

##### 4.1. DISOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS

El caso más común de aplicación de la técnica de ICP-MS es a muestras disueltas, las cuales se aportan al plasma mediante diferentes sistemas de nebulización. Debido a ello, los procesos de disolución son un punto de máxima importancia a la hora de desarrollar un procedimiento mediante esta técnica. De la eficacia de dichos procesos va a depender en gran parte la calidad de los resultados obtenidos.

Los procesos de disolución por la vía convencional, mediante el empleo de placas calefactoras, necesitan de largos periodos de tiempo, y en la mayoría de los casos presentan un elevado consumo de reactivos, pérdidas de los elementos volátiles, procesos largos y elaborados con los consiguientes problemas de contaminación, y a veces se necesita recurrir a las fusiones alcalinas para la puesta en disolución total de la muestra, con el incremento adicional de la concentración salina. Afortunadamente, los procesos de disolución mediante el empleo de una energía de microondas como fuente de calentamiento han venido a prestar una importante ayuda a las técnicas analíticas que emplean muestras disueltas. Estos sistemas disminuyen significativamente el tiempo de digestión y minimizan la adición de reactivos, al tiempo que reducen los problemas de contaminación y eliminan las pérdidas por volatilización de algunos de los analitos.

Debido a estas consideraciones, en la presente memoria, la disolución de las muestras se ha llevado a cabo mediante la aplicación de dicho sistema, utilizando para ello el horno de microondas descrito en el apartado 3.1 del capítulo 3.

En los procedimientos convencionales de disolución de los aceros se utilizan ácidos minerales fuertes, así como mezclas de los mismos en distintas proporciones, dependiendo de sus aleantes. La selección adecuada de estos ácidos es importante, ya que ha de permitir la obtención de disoluciones cuantitativas de la muestra y que sean al tiempo



adecuadas para ser introducidas en ICP-MS, es decir con baja concentración de sólidos disueltos en un medio lo más diluido posible.

El medio ácido más adecuado para trabajar con ICP-MS es el  $\text{HNO}_3$ , debido a que todos sus componentes están presentes en el aire y en el  $\text{H}_2\text{O}$ , no añadiendo nuevos iones que pudieran ser fuente de interferencias. No obstante, el  $\text{HNO}_3$  no es capaz de atacar la totalidad de las muestras objeto de estudio, necesitándose la presencia de otros ácidos, fundamentalmente  $\text{HCl}$  y  $\text{HF}$ , para conseguir una disolución cuantitativa. De estos dos ácidos, el  $\text{HCl}$  presenta el inconveniente de formar iones poliatómicos que causan interferencias con diversos isótopos de los elementos de interés; y el  $\text{HF}$  presenta el problema de que ataca las posibles piezas de vidrio del sistema (nebulizadores, cámaras de nebulización, inyector, ...). En este trabajo la selección de mezclas de ácidos se ha realizado tomando como base los estudios llevados a cabo en un proyecto CECA desarrollado en los laboratorios del CENIM, titulado *Application of a microwave oven as an objective, safe, and rapid system for the dissolution and treatment of samples in the chemical analysis of iron and steel and related materials*.

#### 4.1.1. Procedimiento operatorio

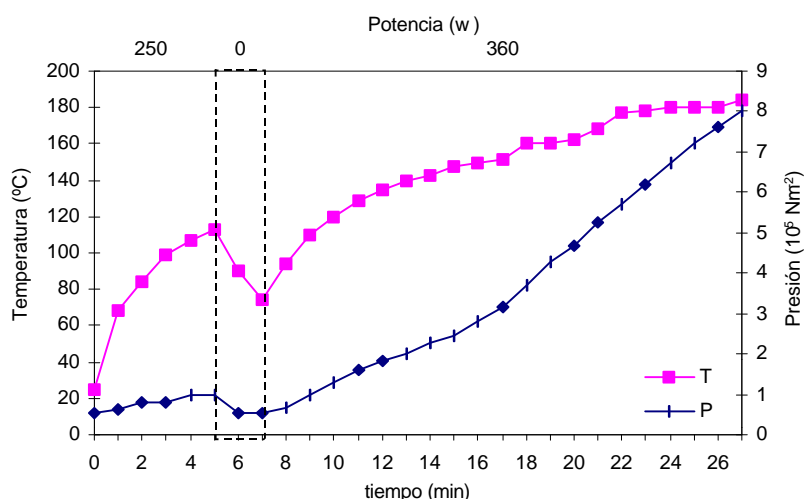
Todas las disoluciones se han llevado a cabo en tandas de seis muestras al mismo tiempo, ya que ésta es la capacidad máxima del rotor de digestión de microondas.

Para llevar a cabo este proceso se pesaron porciones de  $0,250 \pm 0,001$  g de las muestras de ensayo, que fueron introducidas en las vasijas de digestión de alta presión (apartado 3.1), incluida la vasija que lleva adaptados los sensores de presión y temperatura. A cada muestra se ha añadido 3 ml de  $\text{HNO}_3$  + 1 ml  $\text{HCl}$  + 0,2 ml de  $\text{HF}$  + 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .

Las vasijas fueron colocadas en sus correspondientes escudos de protección (apartado 3.1), introduciéndose en las seis posiciones de que dispone el rotor. Estas vasijas fueron cerradas con una llave dinamométrica que suministra una fuerza de 22,5 N, aplicándose a continuación el programa de calentamiento indicado en la tabla 4.1.1, con unos valores máximos preestablecidos de temperatura y presión, para cada etapa, de 200°C y 20 bares, respectivamente.

Tabla 4.1.1. Programa empleado para la disolución de las muestras en el horno microondas

Etapa	Tiempo (min)	Potencia (w)
1	5	250
2	2	0
3	20	360



Gráfica 4.1.1. Variación de la temperatura y la presión correspondiente a la mezcla de reactivos empleada para la disolución de la muestra cuando se aplica el programa de microondas indicado en la tabla 4.1.1.

En la gráfica 4.1.1 se muestran los perfiles de temperatura y presión alcanzados en cada uno de los tres pasos del proceso de digestión. Los valores máximos de temperatura y presión alcanzados han sido 190°C y 8 bares.

En este programa, el sistema operó a 250 w, potencia no pulsada, durante 5 min, con objeto de que la reacción se iniciara de una manera suave. A continuación se mantuvo este estado durante 2 min, sin aplicación de energía alguna. Por último, se aplicó una potencia pulsada de 360 w durante 20 min, para completar la reacción.

Una vez completado el programa se dejó el rotor en el interior del horno de microondas aplicando un paso de ventilación de 5 min. Durante este periodo, la temperatura y la presión descendieron a, aproximadamente, 50°C y 3 bares, respectivamente. A continuación el rotor fue enfriado fuera del horno, en una corriente de  $\text{H}_2\text{O}$  durante un tiempo aproximado

de 5 minutos. Una vez enfriadas las disoluciones, fueron sometidas a distintos tratamientos antes de que ser utilizadas para las medidas analíticas en el ICP-MS.

#### **4.1.2. Blancos**

En todas las series de trabajo se han preparado tres ensayos en blanco, con la misma cantidad de reactivos y siguiendo el mismo procedimiento de disolución que el de las muestras problema.

### **4.2. PREPARACIÓN Y PRETRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS DISUELTAS**

La técnica ICP-MS se caracteriza por unos límites de detección extremadamente bajos; no obstante, y debido a la gran influencia que tiene la cantidad total de sólidos disueltos, es preciso trabajar con disoluciones muy diluidas, lo cual hace que con frecuencia sean insuficientes los niveles de determinación alcanzados a partir de disoluciones directas. Por esta razón son cada vez más frecuentes el empleo de métodos de separación y preconcentración de trazas de elementos, para poder determinar bajas concentraciones del analito y evitar la influencia de la matriz, evitándose además el problema de la obstrucción de los conos de la interfase.

#### **4.2.1. Determinación directa mediante nebulización continua**

Para analizar directamente las disoluciones de muestras de acero mediante nebulización continua, se emplearon disoluciones conteniendo 0,1 g de muestra en 100 ml. Para ello, las disoluciones resultantes en el procedimiento operatorio descrito en el apartado 4.1.1, así como los blancos del apartado 4.1.2, fueron diluidos a 250 ml, previa adición de 12,5 : g de Be ( $<> 50 \text{ ng ml}^{-1}$  de Be) y 2,5 : g de Rh e Y ( $<> 10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Rh e Y), elementos utilizados como estándares internos.

#### **4.2.2. Determinación directa mediante inyección de flujos**

La FI, como ya se ha detallado en la parte teórica, es un sistema alternativo de aporte de muestra que ofrece importantes ventajas, sobre todo cuando se trata de analizar

muestras con contenidos de sólidos disueltos superiores a los directamente tolerados por la técnica ICP-MS. El hecho de introducir volúmenes discretos de muestra en una corriente de arrastre inocua, hace que la tolerancia a contenidos elevados de sólidos sea mayor. Las disoluciones utilizadas mediante este sistema de aporte de muestra corresponden a una concentración de 0,5 g en 100 ml.

Para ello, las disoluciones resultantes en el procedimiento operatorio descrito en el apartado 4.1.1, así como los blancos del apartado 4.1.2, fueron diluidos a 50 ml, previa adición de 2,5 : g de Be ( $<>50 \text{ ng ml}^{-1}$  de Be) y 0,5 : g de Rh e Y ( $<>10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Rh e Y), elementos utilizados como estándares internos.

### 4.2.3. Separación de la matriz de hierro mediante extracción con disolventes

#### 4.2.3.1. Sistema MIBK/HCl

Para eliminar el problema que ocasiona la presencia de la matriz de hierro y poder así disminuir los límites de determinación, se ha estudiado la separación de dicho elemento mediante extracción con distintos disolventes orgánicos (acetilacetona, MIBK, éter etílico). Después de una serie de ensayos previos, se ha optado por la extracción del hierro como complejo  $\text{FeCl}_4^-$  con MIBK, debido a que ofrece un mejor índice de extracción en función del tiempo de agitación.

La MIBK se caracteriza por una gran capacidad donadora de electrones, por lo que es muy eficaz para la extracción de metales. En la tabla 4.2.1 se resumen sus principales propiedades. Esta cetona es una de las más utilizadas para la extracción de complejos metálicos, tanto en operaciones a gran escala como para trabajos analíticos de laboratorio. Los iones metálicos se extraen como complejos aniónicos junto con protones u otros cationes; por ello, la extracción se ve afectada por la concentración de los cationes coexistentes en la disolución a extraer.

Tabla 4.2.1. Propiedades de la MIBK (4-metil-2-pentanona)

Fórmula	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH-(CH}_3)_2$
Peso molecular	100,16
Densidad (g/l)	0,8006
Punto de ebullición (°C)	115,8
Índice de refracción ( $n_D^{20}$ )	1,3959
Constante dieléctrica (20°C)	13,1
Solubilidad en $\text{H}_2\text{O}$ (g/l) (20°C)	19

#### 4.2.3.1.a Procedimiento operatorio

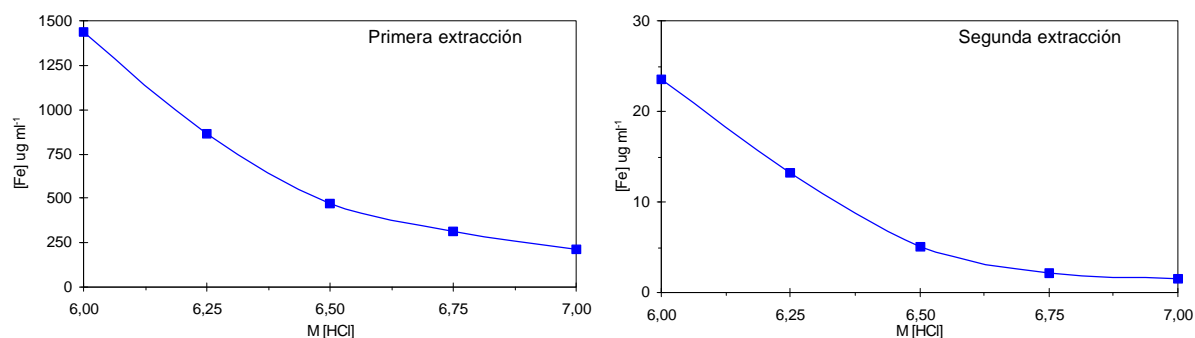
Los ensayos se llevaron a cabo a partir de las disoluciones obtenidas de acuerdo con el proceso descrito en el apartado 4.1.1. Dichas disoluciones fueron transferidas a vasos de PTFE, se les añadió 0,1 : g de Rh (elemento utilizado como estándar interno), y se evaporaron hasta un volumen de aproximadamente 1 ml. Posteriormente, fueron trasvasadas a sus correspondientes embudos de extracción, diluidas con 2,0 ml de H<sub>2</sub>O y 3,0 ml de HCl concentrado, y homogeneizadas. A continuación fueron adicionados 5 ml de MIBK y se agitó enérgicamente durante 3 min. Se despreció la fase orgánica; se añadieron otros 5 ml de MIBK y se repitió el proceso de extracción, volviéndose a despreciar la fase orgánica.

La fase acuosa resultante fue primero concentrada hasta aproximadamente 1 ml para disminuir la elevada concentración en HCl y eliminar los restos de MIBK, y a continuación diluida a 10 ml con HNO<sub>3</sub> 0,05M. Esta disolución, que equivale a 2,5 g de muestra en 100 ml y que contiene 10 ng ml<sup>-1</sup> de Rh (estándar interno), fue empleada para realizar las medidas por ICP-MS.

#### 4.2.3.1.b Optimización del sistema de extracción MIBK/HCl

Este procedimiento de extracción depende fuertemente de la concentración de HCl utilizada, ya que se necesita formar cuantitativamente el complejo FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> y tener el medio ácido óptimo. Se han realizado una serie de ensayos para comprobar la concentración clorhídrica mínima necesaria para que el proceso de extracción sea eficaz.

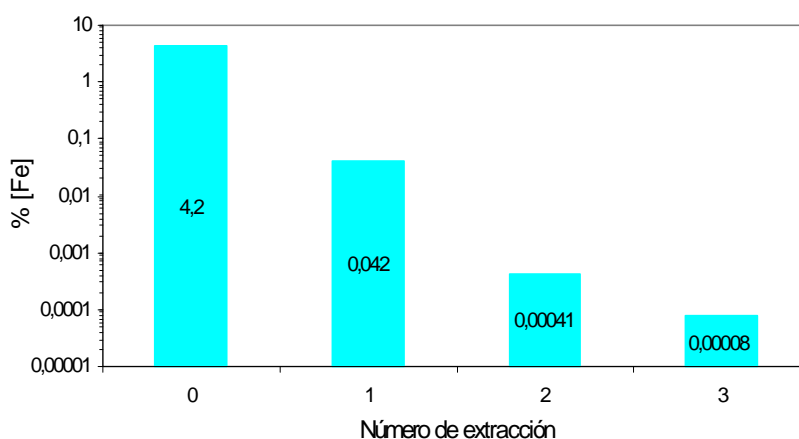
Para el estudio se disolvieron cinco porciones de 0,25 g de hierro, de acuerdo con el proceso descrito en el apartado 4.1.1. Seguidamente fueron evaporadas a un volumen de aproximadamente 1 ml, y luego diluidas a un volumen final aproximado de 6 ml con HCl de las siguientes molaridades 6,00; 6,25; 6,50; 6,75; y 7,00M. Después de realizar sucesivos procesos de extracción con MIBK/HCl se determinó la concentración remanente de hierro en la fase acuosa por AAS-llama. Los resultados obtenidos, en los dos primeros procesos de extracción, se muestran en la gráfica 4.2.1.



Gráfica 4.2.1. Eficacia del proceso de extracción de hierro, expresado como hierro remanente en la fase acuosa en función de la concentración de HCl

Se ha observado que la eficacia del proceso de extracción crece con la molaridad del HCl, y que prácticamente se estabiliza para concentraciones de HCl superiores a 6,5M, por lo que esta molaridad fue seleccionada como la más idónea.

Una vez seleccionada la molaridad adecuada (6,5M), se ha procedido al estudio del número de extracciones que son necesarias para lograr la separación cuantitativa de la matriz en las muestras estudiadas. Para ello, se ha analizado el hierro en las fases acuosas procedentes de sucesivas extracciones con MIBK/HCl. La disolución de partida contenía aproximadamente 0,042 g ml<sup>-1</sup> de hierro (0,25 g en aproximadamente 6 ml). La gráfica 4.2.2 muestra este ensayo para tres extracciones sucesivas.



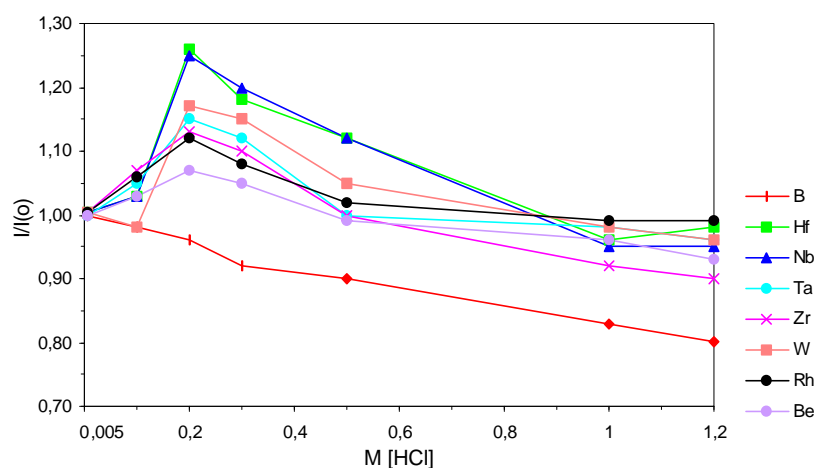
Gráfica 4.2.2. Evolución de la concentración de hierro remanente en la fase acuosa después de las extracciones sucesivas con el sistema MIBK/HCl

Como puede observarse, después de realizar el primer proceso de extracción la concentración de hierro disminuyó en un factor de 100 (99,0%), factor que se repite en el segundo proceso de extracción (99,0%). No obstante, el tercer proceso de extracción no es tan eficaz, ya que no se llegó a alcanzar un factor del 80%.

Debido a que en el segundo proceso de extracción la concentración de hierro remanente en la fase acuosa se vio reducida en un factor de 10.000, comparada con el hierro inicial, y a que esta concentración residual ( $<0,0041 \text{ mg ml}^{-1}$ ) se encuentra por debajo de la concentración máxima tolerada en el ICP-MS, se seleccionaron únicamente dos extracciones.

Para completar el estudio de optimización de los parámetros de extracción, se variaron los volúmenes de la fase orgánica entre 2,0 y 10 ml y los tiempos de agitación entre 0,5 y 10 min, seleccionando definitivamente la relación entre fases 1:1 y 3 min de agitación.

La concentración clorhídrica resultante del proceso de extracción se debe reducir considerablemente para efectuar las medidas por ICP-MS. Por ello, se realizó el estudio del efecto de distintas concentraciones de HCl sobre la señal de  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf, W y Rh y  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y Be. El rango ácido remanente se estima que se encuentra, después de concentrar las disoluciones resultantes de la extracción del hierro a aproximadamente 1 ml, entre 0,005 y 1,2M. La gráfica 4.2.3 muestra los resultados obtenidos.

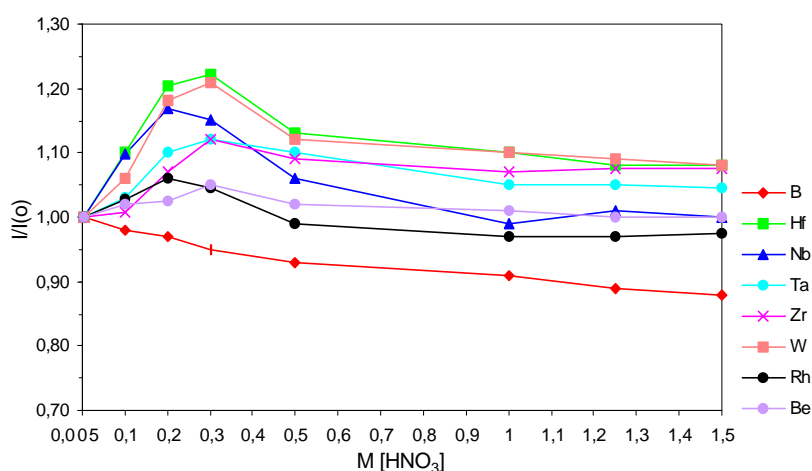


Gráfica 4.2.3. Efecto de la concentración de HCl remanente sobre la señal de los analitos en área de pico.

Para el Nb, Ta, Zr, Hf, W, Rh y Be, la señal aumentó hasta alcanzar su máximo cuando la concentración ácida fue 0,2M, valor desde el cual fue disminuyendo según aumentaba la concentración clorhídrica. En el caso del B no se observó ningún aumento de la señal, produciéndose una disminución constante según aumentaba la concentración de HCl.

Para determinar si el comportamiento de la señal en concentraciones ácidas relativamente elevadas se debe específicamente al HCl, o si por el contrario es independiente del ácido utilizado, se realizó un estudio similar con  $\text{HNO}_3$ .

La presencia de este ácido es debida al  $\text{HNO}_3$  0,05M del aforo de la disolución final y al posible  $\text{HNO}_3$  remanente del procedimiento de puesta en disolución. Por ello, se analizaron  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf, W y Rh y  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y Be en un rango de concentración nítrica similar al utilizado en el ensayo anterior (0,005-1,5M) y utilizando los mismos parámetros operacionales. Los resultados obtenidos se muestran en la gráfica 4.2.4.



Gráfica 4.2.4. Efecto de la concentración de  $\text{HNO}_3$  sobre la señal de los analitos en área de pico.

La gráfica muestra que este medio afectó positivamente sobre la señal de los analitos, produciéndose un incremento de hasta un factor de 1,2 a concentraciones próximas a 0,25M de  $\text{HNO}_3$ , y de hasta 1,1 a concentraciones superiores. Sin embargo, en el caso del B este efecto no se produjo, disminuyendo paulatinamente su señal, aunque en menor grado que cuando el medio fue HCl.

Un ensayo similar, pero considerando como ácidos remanentes del procedimiento operatorio, mezclas de HCl y  $\text{HNO}_3$  en distintas proporciones, ha mostrado resultados similares a los reflejados en la gráfica 4.2.4.



Por último, se comprobó la recuperación de los analitos de estudio en la fase acuosa resultante de la segunda extracción del hierro, al tiempo que se extendió este mismo estudio al comportamiento del resto de los elementos normalmente presentes en estos materiales. Para ello, a seis porciones de 0,25 g de hierro (*Johnson Matthey*) se les adicionó, respectivamente, 0; 0,5; 1,0; 5,0; 50,0; y 100,0 ng ml<sup>-1</sup> de los posibles elementos presentes, y se les aplicó el procedimiento operatorio 4.2.3.1.a. En la tabla 4.2.2 se muestran las recuperaciones obtenidas.

Tabla 4.2.2. Porcentaje de recuperación de los elementos presentes en los aceros después de la separación de hierro mediante extracción con el sistema MIBK/HCl

Elemento	Concentración (ng ml <sup>-1</sup> )				
	0,5	1	5	50	100
	% ELEMENTO RECUPERADO				
<b>Al</b>	98	99	101	97	97
<b>B</b>	-	-	84	79	94
<b>Be</b>	100	96	99	95	96
<b>Bi</b>	99	101	103	100	98
<b>Co</b>	104	97	98	96	95
<b>Cr</b>	108	101	100	100	101
<b>Cu</b>	98	94	94	93	94
<b>Hf</b>	100	99	101	98	102
<b>Mn</b>	106	100	99	100	101
<b>Nb</b>	100	99	100	100	98
<b>Ni</b>	99	99	102	100	101
<b>P</b>	100	97	97	97	98
<b>Pb</b>	96	99	97	99	98
<b>Rh</b>	100	101	99	100	100
<b>Ta</b>	99	98	101	100	100
<b>Ti</b>	105	102	102	100	99
<b>V</b>	100	100	100	99	102
<b>Zr</b>	106	99	101	100	101
<b>W</b>	100	98	102	99	100

Se observa que la mayoría de los elementos (todos, excepto B y Cu) se recuperaron cuantitativamente dentro del rango de concentraciones estudiado.

Del conjunto de todos los elementos objeto de estudio, el proceso de separación de hierro con MIBK/HCl ha permitido la recuperación de Nb, Ta, Zr, Hf y W, no siendo posible para el B al no ser totalmente cuantitativa, ni reproducible.

**4.2.3.2. Sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$** 

Se ha estudiado el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$  para analizar sus posibilidades de aplicación a la recuperación cuantitativa del B después de la extracción de la matriz, ya que el B es el único elemento, de los estudiados en la presente memoria, que no fue recuperado en su totalidad en el proceso anterior.

La relación que existe entre la concentración de B y de hierro en los aceros está próxima a los 6 -7 órdenes de magnitud; por tanto, la relación muestra/analito es muy elevada cuando se quiere determinar B a partir de disoluciones directas, y, por ello, la señal se ve muy disminuida por efecto de la matriz. No se debe olvidar que en ICP-MS la supresión producida por la matriz resulta ser mayor cuanto menor es el número másico del elemento analizado. Además, también hay que tener en cuenta que el B es uno de los elementos cuya presencia en los aceros es muy crítica (apartado 1.3.1, capítulo 1) y sus contenidos deben establecerse a muy bajos niveles de concentración con muy buenos niveles de precisión y exactitud. Por todo ello, se ha realizado un amplio estudio bibliográfico para seleccionar el método de separación más idóneo. El sistema de extracción elegido ha consistido en la separación del hierro con Acetilacetona en  $\text{CHCl}_3$ . Además, y con objeto de minimizar los efectos de la concentración salina procedente del proceso de extracción, y para mejorar la precisión y exactitud de las determinaciones analíticas, se han realizado las medidas por FI-ICP-MS, empleando la técnica de dilución isotópica (ID).

La acetilacetona puede usarse diluida en un disolvente inmiscible ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{Cl}_4\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ , etc.), o directamente como disolvente y ligando, para la extracción de más de cincuenta quelatos metálicos conocidos, de composición definida, que se retienen en la capa orgánica. Este compuesto es un líquido incoloro soluble en un gran número de disolventes, incluido el  $\text{H}_2\text{O}$ , aunque a pH alcalino se descompone en acetona y ácido acético. En la tabla 4.2.3 se muestran sus principales propiedades.

Tabla 4.2.3. Propiedades de la Acetilacetona

Formula	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CO-CH}_3$
Peso molecular	110,11
Densidad (g/l)	0,976
Punto de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )	140,5
Indice de refracción $n_D^{20}$	1,45178
Constante dieléctrica	25,7
Solubilidad en $\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	0,17

#### 4.2.3.2.a Procedimiento operatorio

La muestra fue disuelta según se describe en el apartado 4.1.1 y transferida a un vaso de PTFE, y se le añadió 250 ng de  $^{10}\text{B}$ . Seguidamente se concentró la disolución hasta aproximadamente 2 ml, se añadió 0,35 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (cantidad estequiométrica para la formación del  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) y se continuó calentando hasta la formación de sales. Éstas fueron redisueltas en 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ , procediéndose a continuación a la extracción del hierro.

Para ello, se transvasó la disolución a un embudo de decantación de 50 ml y se añadieron 20 ml de la mezcla Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$  (1:1). Se agitaron ambas fases durante 5 minutos, a pH constante  $1,4 \pm 0,1$ , y controlando automáticamente el valor del pH con una disolución de  $\text{NH}_3$  (1:2). Una vez separadas las dos fases se rechazó la fase orgánica y se repitió el procedimiento de extracción sobre la fase acuosa con 10 ml de la mezcla extractante. Se transfirió la fase acuosa a un vaso de PTFE de 50 ml, se añadió 1 ml de  $\text{HNO}_3$  y se evaporó la disolución hasta un volumen aproximado de 2 ml. Una vez fría la disolución, se diluyó a 5 ml con  $\text{H}_2\text{O}$ . La disolución resultante contenía una proporción de muestra de 5 g en 100 ml. La figura 4.2.1 recoge esquemáticamente este procedimiento operatorio.

#### 4.2.3.2.b Optimización del sistema de extracción Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$

El empleo del sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$  para la separación del hierro ha sido estudiado por varios autores a fin de seleccionar las relaciones óptimas entre la fase orgánica y acuosa, pH, tiempos de agitación, etc. De acuerdo a los ensayos realizados por McKaveney y Freiser (1957) para la extracción del Fe(III) como sulfato, se seleccionó como fase orgánica de partida una mezcla en la proporción 1:1 de Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$ . Esta mezcla disminuye la tendencia a la formación de emulsiones y tiene la ventaja de tener una densidad mayor a la unidad.

En cuanto al efecto del pH de la fase acuosa en la extracción del Fe(III) como sulfato, hay que tener en cuenta que el  $\text{Fe}^{3+}$  precipita en forma de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aún a valores de pH ácidos, habiéndose comprobado, en las disoluciones estudiadas, que el pH óptimo se encuentra en el intervalo 1,3-1,4. A  $\text{pH} < 1,3$  la extracción del hierro no es cuantitativa, y a  $\text{pH} > 1,5$  comienza a precipitar el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Consecuentemente, la extracción se llevó

a cabo a un valor de pH constante de  $1,4 \pm 0,1$ , controlado mediante la adición de  $\text{NH}_3$  diluido (1:2).

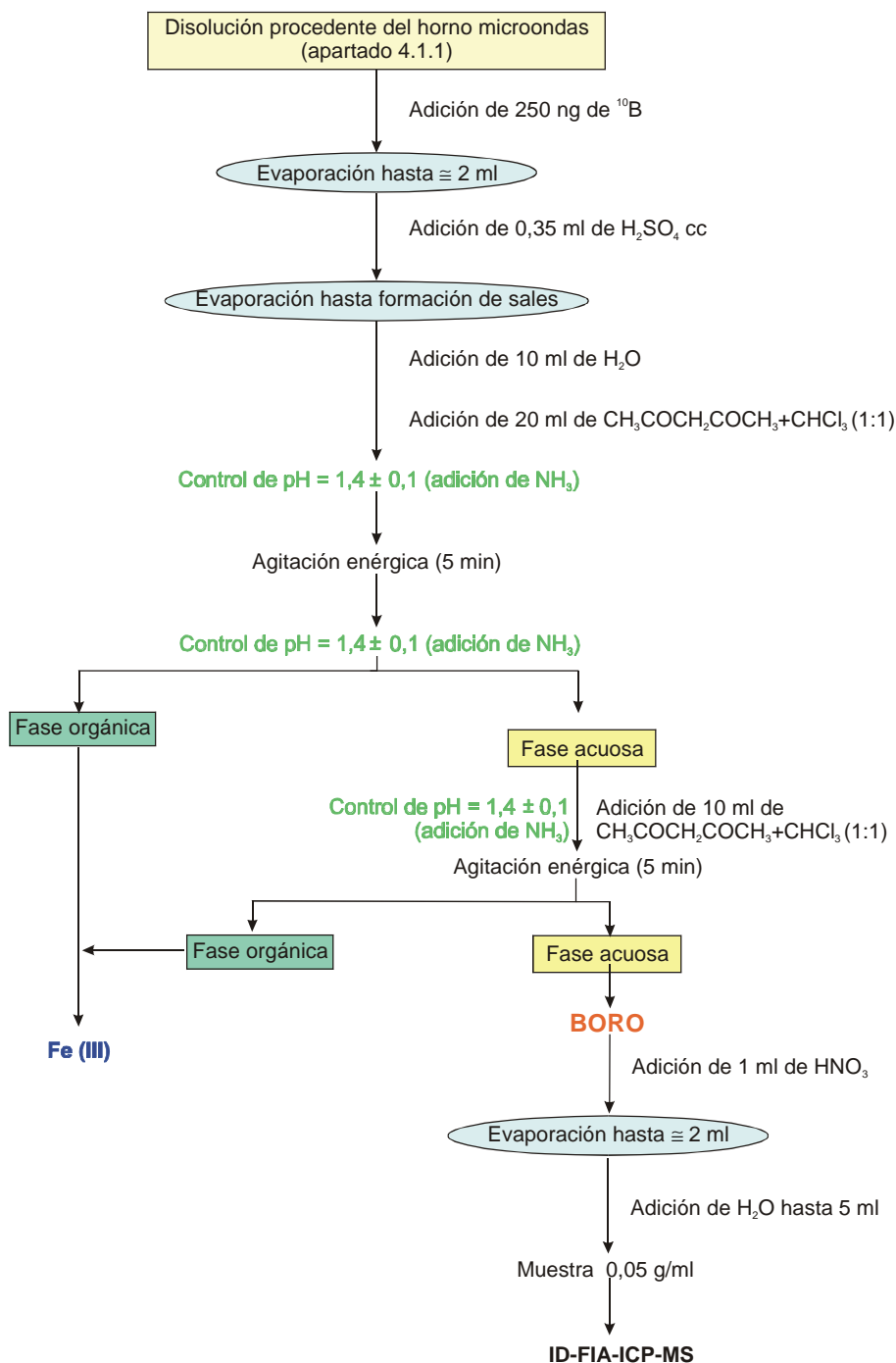


Figura 4.2.1. Esquema del procedimiento seguido para la extracción del hierro con el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$ .

Cuando se aplicó el procedimiento a la disolución del ensayo en blanco (4.1.2), en la que el hierro no está presente, el valor del pH no varió mientras tuvo lugar el proceso de extracción, por lo que sólo hubo que ajustar el pH a un valor de  $1,4 \pm 0,1$ , con  $\text{NH}_3$  diluido, antes de ser transferido al embudo de extracción.

Se llevó a cabo un estudio sobre los tiempos de agitación (entre 1 y 10 min), comprobándose que 5 minutos son suficientes para alcanzar el equilibrio entre ambas fases.

A continuación se realizaron una serie de ensayos a fin de establecer el volumen de reactivo orgánico adecuado para separar cuantitativamente el hierro en las dos etapas de extracción seleccionadas. Para ello, se variaron los volúmenes de la fase orgánica en el rango de 10 a 40 ml, agitando enérgicamente durante 5 minutos cada vez. Finalmente, se seleccionaron 20 ml de fase orgánica en el primer proceso de extracción y 10 ml en el segundo. En estas condiciones se realizó la determinación de hierro que queda en la fase acuosa mediante AAS-llama, encontrándose valores inferiores a  $0,5 : \text{g ml}^{-1}$ , lo que indica una separación de  $\text{Fe} > 99,99 \%$ .

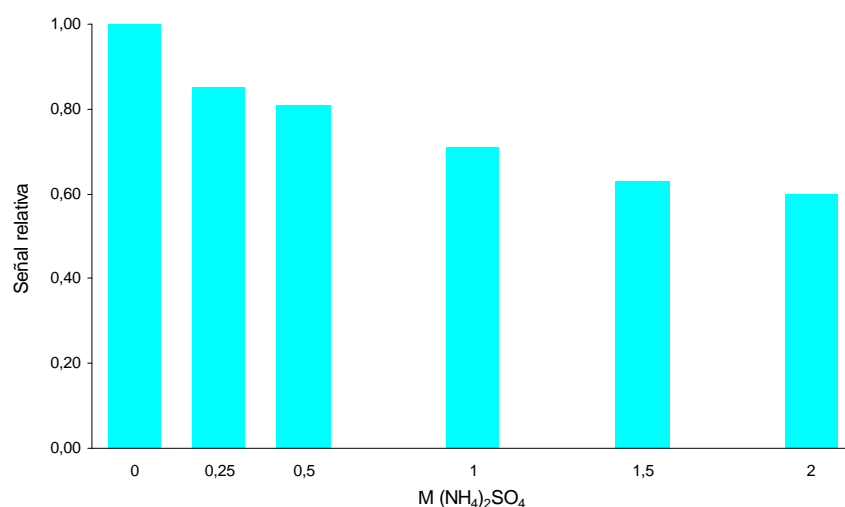
Para comprobar que el B no se coextrae con el hierro, y que queda íntegramente en la fase acuosa, se realizaron los correspondientes estudios de recuperación. Para ello se tomaron 6 muestras de  $0,250 \pm 0,001$  g de hierro metal (*Johnson Matthey*), a las que se les adicionaron diferentes cantidades de B, comprendidas entre 25 ng y 2,5 : g, y se sometieron al proceso de puesta en disolución y extracción propuesto. Las medidas de B efectuadas por ICP-MS, para estas disoluciones, mostraron señales del mismo orden que las proporcionadas por cantidades similares de B, en un medio 1,2 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (similar al resultante del proceso de extracción).

Después de la separación del hierro, la fuente principal que condiciona la concentración salina en las disoluciones proviene del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  añadido en el proceso de digestión y del  $\text{NH}_3$  empleado para ajustar el pH.

*Vanhaecke y col. (1991)* comprobaron que la señal de los elementos ligeros experimentaba una importante supresión en un medio 0,5M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  comparada con un medio 0,14M de  $\text{HNO}_3$ . Para tratar de solventar estos problemas, causados por la concentración salina después de la extracción del hierro, se ha empleado la FI como sistema de introducción de micromuestras en el ICP-MS. No obstante, la depresión de la señal de B causada

por la presencia del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{NH}_3$  resultante de la extracción del hierro fue también manifiesta cuando se empleó este sistema de FI.

Por esta razón se procedió al estudio de la influencia que producen distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NH}_3$  (en forma de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) sobre la determinación de B. Para ello se prepararon seis disoluciones conteniendo  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B, y a cinco de ellas se les adicionó  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , de forma que el medio resultante fuera 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; y 2,00M. La sexta muestra fue utilizada como referencia teórica en un medio  $\text{HNO}_3$  0,5%. La gráfica 4.2.5 muestra los resultados obtenidos.



Gráfica 4.2.5. Efecto de la concentración de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  sobre la señal de B.

Las muestras procedentes del proceso de extracción presentaron cantidades de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  que como máximo corresponden a una concentración de 1,2 M, valor estequiométrico correspondiente a la presencia integral de los 0,35 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Esta cantidad provocó una reducción aproximada del 30% de la señal. Hay que tener presente que mediante el procedimiento desarrollado se han analizado disoluciones correspondientes a 5 g de muestra en 100 ml, proporción impensable de medir sin una separación previa.

En cualquier caso, aunque a pesar de que la FI minimiza los problemas resultantes en la aspiración de disoluciones con alta concentración salina, existe una alta probabilidad de introducir errores sistemáticos cuando las concentraciones salinas de las muestras y las de las disoluciones de calibración no son exactamente iguales. Para solventar este problema se ha aplicado para la determinación de B la técnica de dilución isotópica (capítulo 6, apartado 6.3.2).

#### 4.2.4. Separación de la matriz mediante electrólisis con cátodo de mercurio

Uno de los métodos más satisfactorios para la completa separación de grandes cantidades de hierro, en una única operación, es su deposición electrolítica sobre un cátodo de mercurio, en un medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. De acuerdo con la norma *BS 1121 C (1955)*, mediante este sistema se pueden recuperar cuantitativamente los elementos Al, Ti, Zr, P, V y U, mientras que los elementos Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Sn y Mo quedan amalgamados con el mercurio del cátodo.

En el presente estudio se han evaluado las posibilidades del procedimiento para la determinación de B, Nb, Ta, Zr, Hf y W. En un principio se empleó una célula electrolítica cuyo diseño está basado en el utilizado por *Lundell y col. (1946)* (figura 4.2.2).

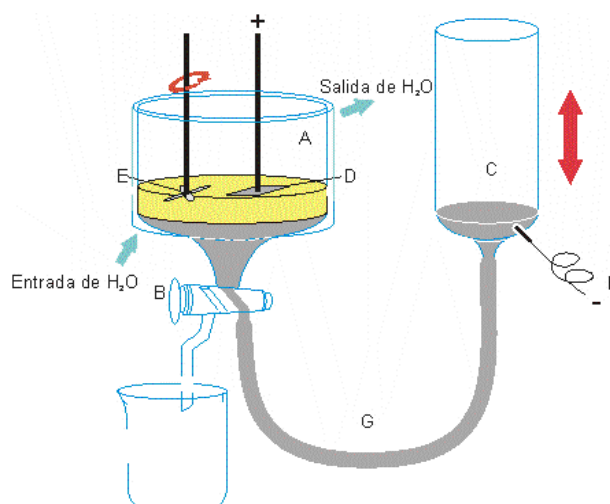


Figura 4.2.2. Célula electrolítica.

La célula electrolítica está constituida por un vaso cilíndrico (A) de 2,5 cm de radio; un cátodo (F) que sirve de conexión al polo negativo de la fuente y que contiene un volumen aproximado de 40 cm<sup>3</sup> de Hg metal entre el vaso A, el tubo flexible (G) y el vaso C, el cual controla el nivel de mercurio; un ánodo de platino (D) que tiene una superficie aproximada de 1 cm<sup>2</sup>, y que se coloca a 1 cm de separación de la superficie del cátodo de Hg; y un agitador mecánico (E) que se utiliza para desplazar la amalgama Hg-Fe hacia el fondo y así acelerar la separación del hierro. Cuando el proceso electrolítico ha finalizado,

se baja el depósito C para que se desplace el mercurio y pueda salir la disolución. El vaso electrolítico (A) se encuentra refrigerado mediante un circuito de H<sub>2</sub>O.

#### 4.2.4.1. Procedimiento operatorio

La muestra disuelta de acuerdo con el proceso descrito en el apartado 4.1.1, y los blancos preparados según el apartado 4.1.2, fueron transferidos a vasos de PTFE, añadiéndoles a continuación 1,25 : g de Be y 0,25 : g de Y, como estándares internos (se ha comprobado que estos elementos no se depositan sobre el mercurio en el proceso electrolítico). La disolución se evaporó hasta la formación de sales, se añadió 0,75 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1) y 1,0 ml de HF, y se calentó hasta la aparición de humos de SO<sub>3</sub>, manteniéndose así durante 5 min para la completa eliminación de la posible sílice presente. Seguidamente se diluyó con H<sub>2</sub>O desionizada y se enrasó a 25 ml. Esta disolución, equivalente a 1 g de muestra en 100 ml y conteniendo 50 ppb de Be y 10 ppb de Y, fue la utilizada para aplicar el proceso electrolítico.

En la microcélula electrolítica utilizada en el circuito *on-line* con el sistema FI, se introdujeron alícuotas de 3 ml de la disolución anterior, sometiéndolas a una intensidad de corriente >1A durante 3 min. Transcurrido este tiempo se condujeron al sistema de inyección de flujos para su medida mediante ICP-MS.

#### 4.2.4.2. Optimización del proceso electrolítico

En primer lugar se estudió la influencia del medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, resultante de aplicar el proceso electrolítico, sobre las medidas por ICP-MS. La concentración del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> debe mantenerse lo más baja posible, no sólo para evitar el deterioro de los orificios de los conos, sino además por la significativa supresión que dicho ácido produce en las señales de los analitos.

Para evaluar esta influencia y optimizar el procedimiento electrolítico, antes de acoplarlo a un procedimiento *on line* con un sistema de FI, se realizaron diversos ensayos empleando una célula electrolítica de reducidas dimensiones.

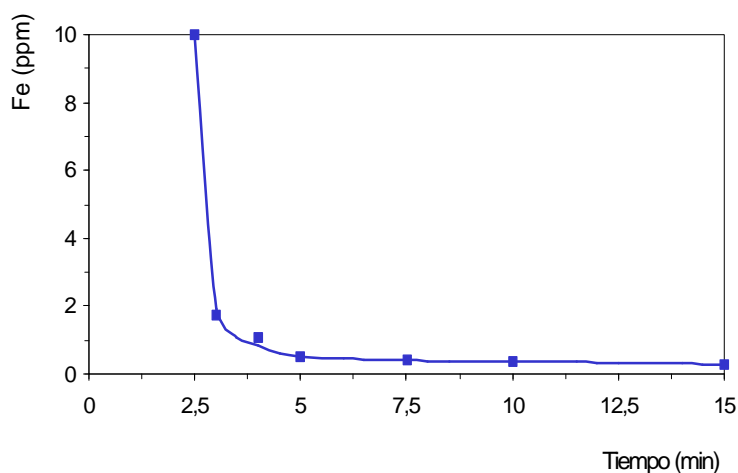
La célula electrolítica consistió en una vasija de PTFE de 3,5 cm de diámetro, conteniendo . 10 cm<sup>3</sup> de Hg metal, que equivale a un cátodo con una superficie . 10 cm<sup>2</sup> y una altura



de 1 cm. A aproximadamente 0,7 cm de la superficie del cátodo se colocó una malla de Pt de 1 cm<sup>2</sup>, que actuó como ánodo. La electrolisis se llevó a cabo aplicando una densidad de corriente >0,2 A cm<sup>2</sup> (intensidad total >2A). El mercurio se mantuvo en agitación magnéticamente y las paredes de la célula se refrigeraron mediante circulación de H<sub>2</sub>O.

Con relación al medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se ensayaron sobre alícuotas de 10 ml de la disolución de hierro, obtenidas de acuerdo con el procedimiento operatorio 4.2.4.1 (1 g de muestra en 100 ml), diferentes concentraciones ácidas comprendidas entre 0,05 y 0,65M, y se seleccionó un medio 0,27M como óptimo, debido a que es la concentración sulfúrica mínima que permite una eficaz separación de la matriz.

A fin de establecer el tiempo requerido para realizar la electrolisis, se llevaron a cabo los procesos electrolíticos a distintos tiempos: 2,5; 3; 5; 7,5; 10 y 15 min. Para ello, se electrolizaron 10 ml de la disolución de 1 g de hierro en 100 ml. La concentración de hierro remanente en los correspondientes electrolitos se determinó mediante AAS-llama. La gráfica 4.2.6 muestra los resultados de este ensayo.



Gráfica 4.2.6. Concentración de hierro residual frente a distintos tiempos de proceso electrolítico.

Como puede observarse, en 5 min la concentración de hierro en la disolución es menor de 0,5 : g ml<sup>-1</sup>.

Un punto que no debe olvidarse es el de la limpieza o cambio del mercurio. Siguiendo el proceso como se ha descrito, después de efectuar 10 ó 12 procesos electrolíticos es necesario limpiar o cambiar el mercurio a fin de que la eficacia de la electrolisis siga siendo la misma.

Una vez estudiado y optimizado el proceso se pasó a insertar el mismo dentro de un sistema de inyección de flujos acoplado *on-line* con el sistema de medida. Para ello, fue preciso diseñar tanto el circuito de FI como la microcélula insertada en el mismo.

Las dimensiones de la microcélula fueron optimizadas para poder utilizar una alícuota de . 3 ml de la disolución obtenida aplicando el procedimiento operatorio descrito en el apartado 4.2.4.1, ya que este volumen es suficiente para realizar un lavado del bucle del sistema de FI y tres medidas consecutivas de los analitos.

La microcélula está formada por un doble prisma rectangular construido en metacrilato (figura 4.2.3). El prisma interior presenta unas dimensiones de 8 x 5 x 1 (en cm) y un volumen de 40 cm<sup>3</sup>, donde se introducen 10 cm<sup>3</sup> de mercurio. En el seno del mercurio, que actúa como cátodo, se introduce un hilo de platino para permitir el paso de corriente. El ánodo, que también es un hilo de platino de 2 mm de diámetro, se coloca a aproximadamente 0,5 cm de separación de la superficie del metal líquido, de manera que quede sumergido en la disolución a electrolizar. La parte superior de este prisma se encuentra abierta al exterior, para que tenga lugar la expansión de los gases producidos durante el proceso electrolítico. El prisma exterior, con un volumen de 123 cm<sup>3</sup>, sirve como sistema de refrigeración del proceso electrolítico mediante circulación constante de una corriente de H<sub>2</sub>O.

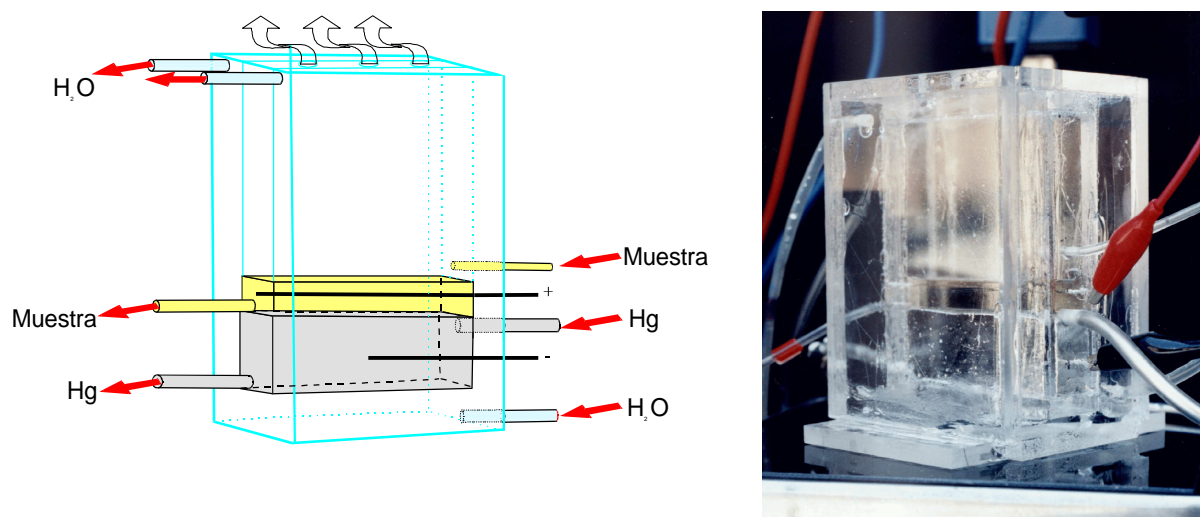


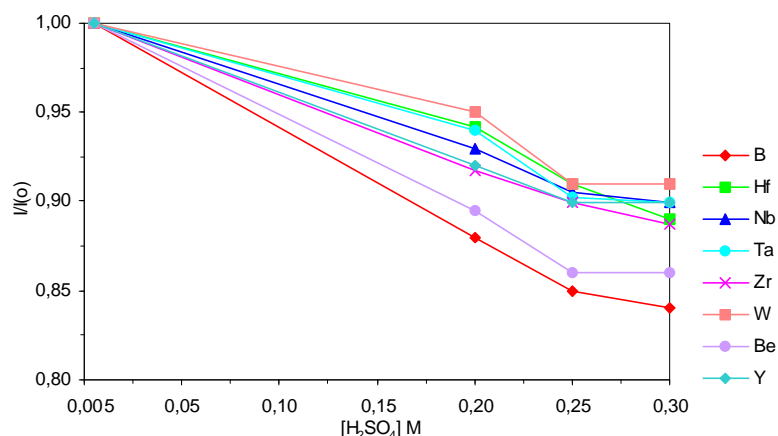
Figura 4.2.3. Esquema de la microcélula y su fotografía.

El mercurio entra en la célula electrolítica por un tubo (de 5 mm de diámetro interno) situado por debajo de su nivel máximo, y sale por otro tubo situado en la parte inferior. Este sistema permite mantenerle en constante movimiento mediante su recirculación con una bomba peristáltica, de manera que favorezca el contacto del electrolito con la mayor superficie del mercurio. La única precaución es que el mercurio no debe perder la continuidad en los tubos de recirculación porque se interrumpiría el proceso electrolítico.

De forma similar, la disolución a electrolizar entra por un tubo que se encuentra situado por encima del ánodo y sale por otro tubo que esta colocado justo por encima del nivel de mercurio. Por esta conexión se inyecta también aire durante todo el tiempo que dura la electrolisis, con el fin de agitar la disolución y facilitar el proceso de amalgamación. A continuación, la disolución electrolizada se conduce mediante una bomba peristáltica hasta el bucle del sistema FIA y la muestra se inyecta en el ICP-MS para su análisis.

La disolución a electrolizar correspondió a 1 g de muestra en 100 ml. Mediante el empleo de una intensidad de corriente  $>1\text{A}$  y después de 3 min de proceso electrolítico, la deposición de la matriz fue completa en el medio sulfúrico obtenido en el procedimiento operatorio. Se comprobó por AAS-llama que la matriz de hierro que quedó remanente en el electrolito fue  $<2 : \text{g ml}^{-1}$ .

Después de realizar la electrolisis, la fuente de interferencias más importante fue la presencia del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  resultante del tratamiento de la disolución (0,27 M). Para estudiar esta influencia se prepararon disoluciones multielementales de 50  $\text{ng ml}^{-1}$  de B y Be (el Be se emplea como estándar interno) y 10  $\text{ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf, W e Y (el Y se emplea también como estándar interno) en distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,20, 0,25 y 0,30 M). La gráfica 4.2.7 muestra los resultados obtenidos.



Gráfica 4.2.7 Efecto de la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sobre la señal de los analitos

La influencia del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fue más patente, como era de esperar, para los elementos de menor masa atómica (B y Be). Esta influencia ha de tenerse en cuenta en el momento de preparar las muestras de calibración, equiparando la concentración ácida.

Seguidamente se comprobó el grado de recuperación de los elementos en el electrolito después de la separación de la matriz de hierro. Al igual que en el caso precedente del procedimiento de separación de la matriz de hierro mediante el sistema MIBK/HCl, este estudio se ha hecho extensivo a la recuperación de aquellos elementos que, de acuerdo con la bibliografía, no se depositan en el cátodo de mercurio después del proceso electrolítico en un medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido.

Para ello se prepararon, como se indica en el apartado 4.2.4.1, las correspondientes disoluciones de Fe (*Johnson Matthey*) añadiéndoles previamente 0, 10, 20, 50  $\text{ng ml}^{-1}$  de B, Nb, Ta, Zr, Hf, W, Be, Y, Al, Ca, P, Ti, V, Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Er, Tm, Yb Lu y Th. La tabla 4.2.4 muestra los porcentajes de recuperación de los analitos indicados después de realizar la separación de la matriz de hierro mediante electrólisis con cátodo de mercurio, respecto a disoluciones teóricas que se encuentran en un medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,27M.

Tabla 4.2.4. Porcentaje de recuperación de diferentes analitos después de la separación de hierro mediante electrólisis con cátodo de mercurio

Elemento	Concentración ( $\text{ng ml}^{-1}$ )		
	10	20	50
	% ELEMENTO RECUPERADO		
<b>Al</b>	99	101	102
<b>B</b>	98	99	99
<b>Be</b>	97	100	97
<b>Ca</b>	102	98	99
<b>Hf</b>	100	98	99
<b>La</b>	98	98	99
<b>Nb</b>	75	70	55
<b>P</b>	101	102	99
<b>Sc</b>	99	98	98
<b>Ta</b>	80	76	66
<b>Ti</b>	99	97	100
<b>TR*</b>	100	98	99
<b>V</b>	100	97	100
<b>Zr</b>	102	98	98
<b>W</b>	75	72	72
<b>Y</b>	99	98	99
TR*:Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th y U			
[Fe] %: 0,010 : $\text{g ml}^{-1}$ [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0,27M      Tiempo electrolisis: 3 min			

Se comprobó que, de los analitos estudiados, el Nb, Ta y W se depositaron en parte, junto con el hierro, cuando tiene lugar la electrolisis, quedando incompleta su recuperación. Así pues, de entre los elementos considerados en la realización de esta memoria se ha podido aplicar este proceso únicamente al B, Zr y Hf.

#### **4.2.5. Separación de los analitos por intercambio iónico mediante la resina Dowex 1x8-100**

Un procedimiento alternativo de interés para eliminar los efectos de la matriz es la retención de los analitos sobre resinas de intercambio iónico. Estos sistemas son muy utilizados para la separación y preconcentración de trazas y ultratrazas de metales, a fin de mejorar la sensibilidad de la determinación analítica y eliminar interferencias de la matriz. La posibilidad de acoplar *on line* estas técnicas de separación con un sistema de FI aporta numerosas ventajas sobre los métodos convencionales de separación química.

En el presente estudio se ha utilizado la resina Dowex 1x8-100, cuyas características se describen en la tabla 4.2.5, para la separación de los analitos estudiados.

---

Tabla 4.2.5. Características de la Dowex 1x8-100

---

Tipo	Intercambiador aniónico fuertemente básico
Grupo activo	Trimetilbencilamonio
Matriz	Estireno-DVB (Gel microporoso)
% de entrecruzamiento del DVB	8
Forma iónica	Cl <sup>-</sup>
Rango de pH efectivo	0-14
Forma física	Esferas
Tamaño de malla	50-100 mallas (. 300-150 : m)

---

##### **4.2.5.1. Procedimiento operatorio**

La disolución de la muestra obtenida de acuerdo con el apartado 4.1.1 fue transferida a un vaso de PTFE y evaporada hasta casi sequedad. Después de enfriada se redisolieron las sales con 4,5 ml de HF 2M y 0,5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 33% p/v.

De la disolución obtenida se pasaron 200 : l por una microcolumna (integrada en un circuito *on-line* con el sistema de FI) de 125 : l conteniendo 50 mg de resina, a una velocidad de flujo de  $0,9 \text{ ml min}^{-1}$ . Se eluyó con 200 : l de una mezcla formada por  $\text{HNO}_3$  0,52M,  $\text{HCl}$  0,12M y  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,05M a una velocidad de flujo de  $2 \text{ ml min}^{-1}$ .

Las disoluciones de medida presentaron una concentración equivalente a 5 g de muestra en 100 ml.

#### 4.2.5.2. Optimización del proceso

En primer lugar se ha estudiado el desarrollo del procedimiento operatorio sobre unas minicolumnas conteniendo un volumen de resina de 2 ml ( $\approx 1,0 \text{ g}$ ). Estas minicolumnas se representan en la figura 4.2.4. Se han preparado a partir de pipetas *Pasteur*, con las dimensiones que aparecen en la figura. En el extremo inferior se colocó una membrana de PTFE. Se introdujo  $1,000 \pm 0,001 \text{ g}$  de la resina, ejerciendo una ligera presión para su disposición homogénea. El extremo superior se cubrió con otra membrana de PTFE, con el fin de evitar desplazamientos del lecho de la resina. Antes de su utilización fue necesario acondicionar la columna con 5 ml de  $\text{HNO}_3$  3M y, seguidamente, equilibrarla con 2,5 ml de HF 2M.

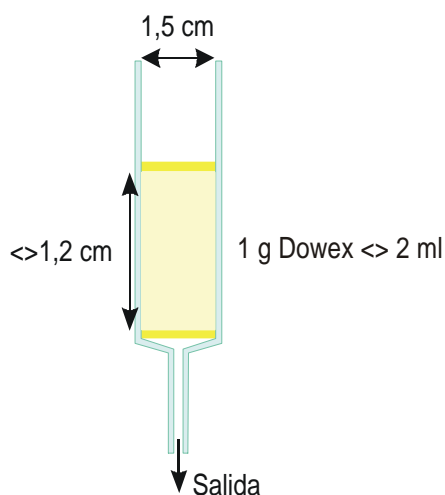


Figura 4.2.4 Esquema de la minicolumna utilizada para la separación de los analitos con la resina Dowex 1x8-100

Se ha comprobado que la presencia de  $\text{HNO}_3$  y  $\text{HCl}$ , procedentes del proceso de digestión por microondas, interfieren en la adsorción de los analitos sobre la resina. De acuerdo con los estudios realizados por Yamada y col. (1993), el mejor medio de retención para realizar la separación de los analitos por intercambio iónico es el HF. Por esta razón se procedió a evaluar la influencia de la concentración del HF sobre la retención de los analitos, así como el volumen de resina necesario para lograr su completa separación.

Para ello, se prepararon alícuotas de 5 ml formadas por diferentes concentraciones de HF (1, 2, 3 y 4M) en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,1 M, conteniendo todas ellas  $0,250 \pm 0,001$  g de Fe (*Jonhson Matthey*). Debido a que los hierros considerados como de alta pureza pueden contener bajas concentraciones de elementos residuales, y con el fin de evitar errores en la evaluación de las recuperaciones, se ha procedido a la purificación de las disoluciones. Para ello, antes de su uso, todas estas alícuotas se pasaron a través de la minicolumna de resina para retener los elementos que pudieran contener la matriz y los reactivos.

A continuación, a cada una de las disoluciones purificadas se les añadieron 250 ng de B y Be y 50 ng de Nb, Ta, Zr, Hf, W y Rh y se pasaron a través de minicolumnas que previamente se habían acondicionado y equilibrado. La velocidad de paso de las disoluciones por las resinas de intercambio iónico es la debida a la gravedad, correspondiendo a un flujo de  $1 \text{ ml min}^{-1}$ , utilizando para el lavado 5 ml de HF de la misma molaridad que la utilizada en la muestra correspondiente. Seguidamente se procedió al estudio del eluyente más adecuado, teniendo en cuenta que cualquiera que fuere el ácido empleado como eluyente, su concentración debería estar limitada a valores tan bajos como fuera posible para evitar la contaminación por parte de los reactivos, así como el deterioro de los conos de la interfase del ICP-MS.

Los eluyentes investigados fueron, con distintas molaridades: HNO<sub>3</sub>, mezclas de HNO<sub>3</sub> y HCl, y estas mismas mezclas en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La elución se llevó a cabo recirculando 5 ml del eluyente durante 15 min a una velocidad de  $1 \text{ ml min}^{-1}$ .

De todos los ensayos realizados, se seleccionó, como medio efectivo para el intercambio iónico en la columna, la concentración de HF 2M en 0,1M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; y como eluyente, una mezcla formada por HNO<sub>3</sub> 0,52M, HCl 0,12M y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,05M

Las recuperaciones de los elementos estudiados fueron próximas al 100% para los elementos: Nb, Ta, Zr, Hf y W, no siendo así para el B. La concentración de hierro en el eluyente fue menor a 0,02% (m/v).

Seguidamente se realizó un estudio para comprobar la adsorción cuantitativa de 50 ng (<> 10 ppb) de Nb, Ta, Zr, Hf y W, en el medio seleccionado (HF 2M y 0,1M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sobre volúmenes de resina comprendidos entre 0,5 y 5 cm<sup>3</sup>, determinándose que volúmenes

de resina superiores a  $2,5 \text{ cm}^3$  necesitaban un mayor volumen de eluyente o una mayor concentración de ácido; y que volúmenes de resina inferiores a  $1,5 \text{ cm}^3$  no retenían cuantitativamente la concentración de los analitos equivalente a 100 ppb (término superior de la curva de calibrado). En consecuencia, el volumen de resina seleccionado fue de  $2 \text{ cm}^3$ , teniendo en cuenta la completa adsorción de los analitos y su facilidad de elución.

Después de optimizar el procedimiento utilizando minicolumnas, se ha transferido el método a un circuito *on-line* con un sistema de FI utilizando microcolumnas. Los factores más importantes a considerar en el diseño del sistema de intercambio iónico insertado en un circuito *on-line* de FI son las dimensiones de la microcolumna, la velocidad de carga y elución de la muestra, y los volúmenes de muestra y eluyente.

Se han ensayado microcolumnas de diversos tamaños con dimensiones comprendidas entre 1,5-5,0 mm de diámetro interno y entre 10-60 mm de longitud. Estas microcolumnas se han realizado con tubos de PTFE de dimensiones adecuadas, rellenos de resina Dowex 1x8-100 en forma de suspensión con agua ultrapura, y con membranas de PTFE en los extremos.

Las características dimensionales de las microcolumnas se expresan por la relación entre la longitud y el diámetro interno, de manera que cuanto más fina y más larga es la microcolumna mayor es esta relación, mayor es la capacidad de retención, y mayor es la elución. Sin embargo, la estabilidad de la columna es menor debido a una mayor contrapresión.

Para valores similares de esta relación, la elución es más alta a medida que los volúmenes son más pequeños (una vez comprobado que la capacidad de intercambio iónico de la columna es suficiente para retener cuantitativamente los analitos). La optimización de las dimensiones se realizó analizando el comportamiento de diversas microcolumnas con relaciones altura/diámetro comprendidas entre 4 y 25. La tabla 4.2.6 muestra todas las características dimensionales ensayadas y los volúmenes equivalentes, expresados en : l.



Tabla 4.2.6. Características dimensionales de las microcolumnas y volumen correspondiente en : l.

L (mm) d <sub>i</sub> (mm)	10		25		30		40		50		60	
	C <sub>d</sub>	V (: l)	C <sub>d</sub>	V (: l)	C <sub>d</sub>	V (: l)	C <sub>d</sub>	V (: l)	C <sub>d</sub>	V (: l)	C <sub>d</sub>	V (: l)
1,5	7	18	16	44	20	53						
2,0	5	31	12,5	79	15	93	20	124	25	160		
2,5	4	49	10	123	12	147	16	196	20	242	24	300
4,0			6,25	314	7,5	375	10	500	12,5	618	15	750
5,0			5	490	6	686	8	800	10	1000	12	1360

Al igual que en el caso de las minicolumnas, antes de proceder a su utilización fue preciso acondicionar las microcolumnas con 2 ml de HNO<sub>3</sub> 3M y equilibrarla con 1 ml de HF 2M. A continuación, se hizo circular a través de cada una de ellas 200 : l de una disolución que contenía 10 ng ml<sup>-1</sup> de Nb, Ta, Zr, Hf y W en un medio HF 2M y 0,1M de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Después se llevó a cabo la elución con 200 : l de la mezcla formada por HNO<sub>3</sub> 0,52M, HCl 0,12M y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,05M, y se analizaron mediante ICP-MS.

Las señales obtenidas se compararon con las proporcionadas por la misma concentración de los analitos en un medio HNO<sub>3</sub> al 0,5%, observándose que se obtenían recuperaciones \$98% cuando se empleaban columnas con volúmenes comprendidos entre 100-150 : l y con una relación dimensional de aproximadamente 20. Las microcolumnas seleccionadas (figura 4.2.5) se construyeron con 4 cm de longitud y 2 mm de diámetro interno y se cargaron con 0,050 ± 0,001 g de resina Dowex 1x8-100. El volumen ocupado fue aproximadamente de 125 : l.

0,050 g Dowex  
< 125 µl

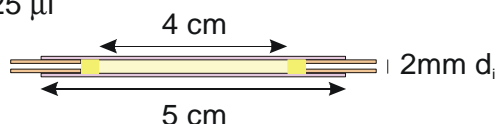


Figura 4.2.5. Esquema de la microcolumna utilizada para la separación *on line* de los analitos con la resina de intercambio iónico Dowex 1x8-100 y su fotografía.

Con relación a los flujos de carga de muestra y elución, los ensayos se realizaron con 200 : l de la misma disolución que en el ensayo anterior; es decir, con 10 ng ml<sup>-1</sup> de Nb, Ta, Zr, Hf y W, utilizando la microcolumna seleccionada.

Los flujos ensayados se encuentran entre 0,5-1,3 ml min<sup>-1</sup>; comprobándose que a flujos de carga inferiores a 1,0 ml min<sup>-1</sup> la capacidad de retención para todos los analitos fue cuantitativa. La velocidad seleccionada para la completa retención de los analitos fue de 0,9 ml min<sup>-1</sup>, consiguiéndose, al tiempo que la total retención, un mayor dinamismo.

En cuanto a la velocidad de flujo del eluyente, se comprobó que no es un factor excesivamente crítico, obteniéndose señales comparables con velocidades que varían entre 1,5 y 3,0 ml min<sup>-1</sup> para columnas de la misma capacidad. La velocidad seleccionada fue de 2 ml min<sup>-1</sup>. Flujos superiores a 3 ml min<sup>-1</sup> disminuyen la precisión de la señal de los analitos.

Otro factor a optimizar es el volumen de muestra utilizado en la etapa de carga, que está condicionado por la concentración de los analitos en la muestra, ya que en ningún momento se debe de sobrepasar la capacidad de retención de la columna. Para ello, se realizaron ensayos con volúmenes comprendidos entre 175 y 1000 : l, obteniéndose los mejores resultados, en relación con las concentraciones de las muestras estudiadas, con el bucle de 200 : l.

De la misma forma se han realizado los ensayos pertinentes para la selección del volumen del eluyente, comprobándose que 100 : l no eran suficientes para obtener una elución completa, mientras que volúmenes superiores eran adecuados. Debido a que se debe de minimizar al máximo la concentración ácida que llega al ICP-MS, se seleccionó un bucle de muestra de 200 : l.

Por último, mediante la aplicación del proceso *on-line* se comprobó el grado de recuperación de los elementos en el eluyente. Como en casos anteriores, este estudio se ha hecho extensivo a otros elementos que pueden estar presentes en los hierros y aceros de baja aleación. Para ello, se prepararon, como se indica en el apartado 4.2.5.1, las correspondientes disoluciones de Fe (*Johnson Matthey*) conteniendo 10, 20, 50 ng ml<sup>-1</sup> de B, Be, Nb, Ta, Zr, Hf, W, Rh y otros elementos como el P, Mn, Cr, Ni, Mo, Co, V, Al, Sn, y Ca.

De todos ellos se consiguieron recuperaciones próximas al 100% mediante el procedimiento desarrollado para el Nb, Ta, Zr, Hf, W, Mo, Sn y Ti. Así pues, de entre los elementos considerados en el presente estudio, el B es el único al que no puede aplicarse este proceso.

#### **4.3. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA SÓLIDA**

En los análisis convencionales por ICP, la puesta en disolución de la muestra constituye uno de los requisitos más usuales para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, se pueden emplear otros sistemas de introducción de muestra, tales como la aplicación de una descarga eléctrica (arco o chispa) a muestras sólidas eléctricamente conductoras, generándose un aerosol de partículas. De esta forma se simplifica el proceso analítico debido a la eliminación del paso de disolución, al tiempo que se minimizan los efectos de contaminación provenientes de los reactivos y del propio proceso analítico.

Este sistema requiere la disponibilidad de Materiales de Referencia con matriz similar a las muestras y cubriendo un rango de concentraciones que abarquen a las presentes en los problemas.

##### **4.3.1. Procedimiento operatorio**

La muestra sólida, en forma de disco, ha de estar acabada con una superficie lisa y uniforme, limpia y seca. Esta muestra, que actúa como cátodo, se coloca en la cámara de ablación por chispa y se somete durante 60 s a una descarga eléctrica de 500 V, 400 Hz y 2,2 S. El aerosol generado es transportado por un flujo de Ar de  $1,00 \pm 0,02$  l min<sup>-1</sup> hasta un ciclón, situado entre la cámara de ablación y el ICP-MS. El ciclón separa las partículas de un tamaño  $>1 \text{ } \mu\text{m}$ , dejando llegar al inyector de la antorcha del ICP el aerosol con las de menor tamaño. La cantidad de muestra que llega al plasma corresponde a  $8,0 \pm 0,4 \text{ } \mu\text{g min}^{-1}$ .

##### **4.3.2. Optimización del proceso**

Las dimensiones de las muestras han de ser tales que cubran el orificio de la cámara de ablación, de 1 cm de diámetro, y con un grosor superior a 5 mm, para poder llevar

a cabo con facilidad la preparación de la superficie para sucesivas medidas, a fin de mantener todas las muestras en idénticas condiciones.

La preparación de la superficie de la muestra no es excesivamente crítica, pudiéndose utilizar los procesos de lijado o torneado, sin ser necesarias las operaciones de pulido. No obstante, es importante que tanto las muestras problema como las de calibración presenten preparaciones superficiales de características similares, con un tamaño de grano reproducible. Las muestras se preparan mediante el empleo de una banda abrasiva de óxido de circonio, con un tamaño de grano de 60; se limpian, primero con H<sub>2</sub>O desionizada y después con acetona, y se secan con aire comprimido. El proceso de limpieza asegura la medida del Zr sin problemas de contaminación por el procedente de la banda abrasiva.

Las muestras, después de lavadas y secadas, se mantienen en una atmósfera seca hasta el momento de su medida. Debido a que se calientan durante el proceso de ablación, se dejan enfriar en esta atmósfera para realizar diferentes medidas consecutivas.

Únicamente se ha podido aplicar este sistema al análisis de B, Nb y Zr por ser estos los únicos elementos objeto de este estudio que se encuentran certificados en los Materiales de Referencia de que se dispone. Como estudio complementario se han analizado de forma simultánea Si, Mn, P, Al, Co, V y Sb.



## CAPÍTULO 5

# OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS OPERATORIOS

## 5. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS OPERATORIOS

### 5.1. CHEQUEOS DEL SISTEMA ICP-MS

En el Espectrómetro de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo se deben realizar chequeos temporales de un conjunto de parámetros para asegurar su correcto funcionamiento. Estos controles, dependiendo de la naturaleza de los mismos, se realizan diariamente o con una relativa frecuencia (semanal, mensual, trimestral o siempre que sea necesario). A continuación se listan todos los parámetros que se deben de controlar.

---

#### DIARIO

1. Comprobar que la presión de suministro del Ar se encuentre entre 490-825 Kpa (70-120 psi) y activar el sistema automático de recambio de botella.
2. Chequear que la presión del Ar que entra en el ELAN 6000 debe ser de 357 kPa.
3. Comprobar que el sistema de refrigeración del agua funciona correctamente y que se encuentra a una presión de 240-410 Kpa (35-60 psi). Chequear los tubos de entrada y salida de agua refrigerada al/del equipo, con el fin de determinar el nivel de colmatación del filtro de agua refrigerada.
4. Comprobar que el sistema de ventilación y extracción de gases funciona correctamente.
5. Chequear el nivel del contenedor de desagüe.
6. Revisar la antorcha, el inyector y la cámara de nebulización asegurándose de que no se han depositado sales o de que existan señales de fusión.
7. Chequear que el nebulizador y el tubo capilar no estén bloqueados.
8. Comprobar el estado de los tubos de las bombas peristálticas.
9. Comprobar el estado y tamaño de los orificios de los conos de la interfase.
10. Chequeo del estado de la espira de RF.
11. Después de encendido, comprobar el nivel de vacío del ICP-MS. Esta comprobación da idea de cuál es el estado real de los orificios de los conos.

#### SEMANAL

1. Chequear el estado de los rodillos de la bomba peristáltica, la correcta rotación de la bomba y las condiciones del tubo de drenaje.
2. Chequear el color y el nivel de aceite de las bombas de vacío, cuando están funcionando.

#### MENSUAL

1. Chequear y reemplazar, en caso necesario, los filtros.

#### TRIMESTRAL

1. Cambiar el aceite de las bombas de vacío.

#### CUANDO SEA NECESARIO

1. Chequeo del *spray* de nebulización, las gotas de agua desionizada deben presentar un tamaño uniforme. En caso necesario, limpiar los orificios de las boquillas del sistema de nebulización de muestra (*tips*).
  2. Chequear las juntas de unión de conos, inyector, cámara de nebulización, etc. reemplazándolas en caso necesario.
  3. Chequear y ajustar el voltaje del detector.
  4. Chequear la correcta movilidad de la disolución en el interior de los tubos de la bomba peristáltica y, en caso necesario, rectificar la tensión de los tornillos.
-

Al final de cada día de trabajo, se recomienda hacer funcionar todo el sistema durante cinco minutos, aspirando una disolución de  $\text{HNO}_3$  2% (v/v), y seguidamente otros cinco minutos con agua desionizada.

## 5.2. OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA ICP-MS

### 5.2.1. Secuencia de optimización

En la figura 5.2.1 se presenta un diagrama que recoge la secuencia de etapas a seguir para optimizar el equipo y obtener las correctas condiciones de funcionamiento.

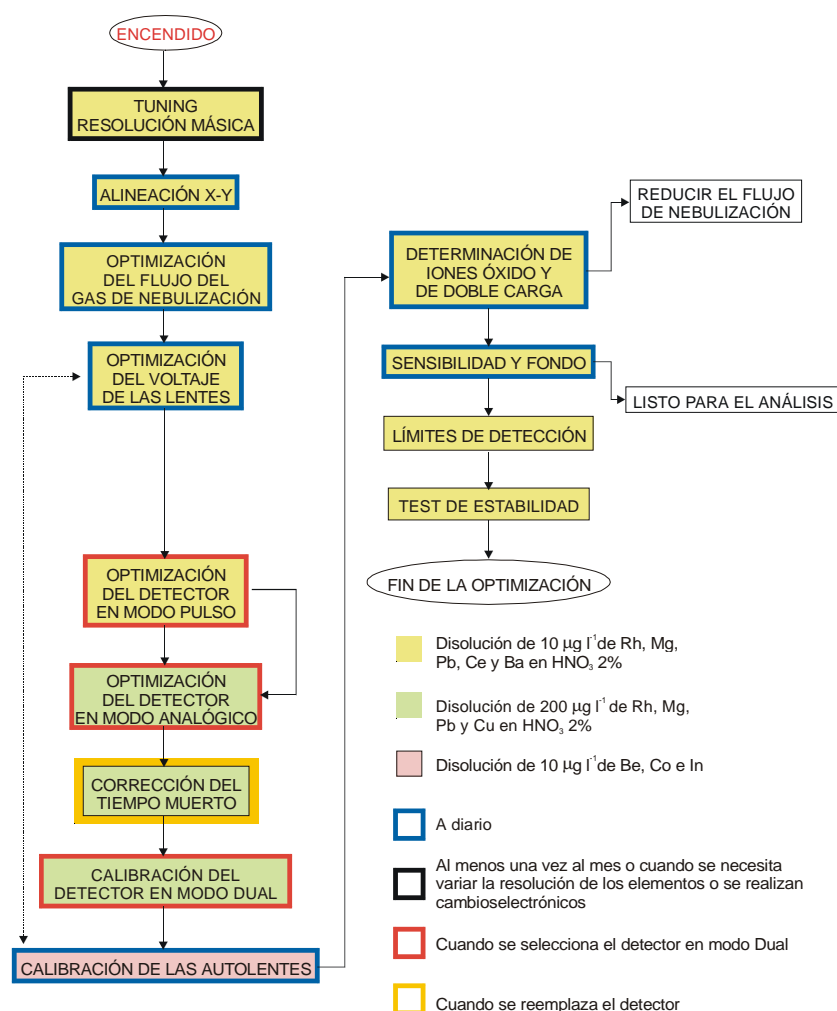


Figura 5.2.1. Esquema de la secuencia de optimización del ICP-MS.

Diariamente se debe chequear la sensibilidad, el ruido de fondo (masa 220), la proporción de óxidos y la de iones doblemente cargados. Para hacer estos chequeos, se mide una disolución que contiene  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Mg, Rh, Pb, Ba y Ce en  $\text{HNO}_3$  2% (v/v). La tabla 5.2.1 recoge las especificaciones de referencia y las obtenidas en un ensayo real.

Tabla 5.2.1. Especificaciones de referencia y de un ensayo real (después de su optimización) del ICP-MS ELAN 6000

Analitos	Referencia	CENIM*	
	cps	cps	RSD
Mg	>20000	71000	0,8
Rh	>150000	366000	0,6
Pb	>100000	369000	0,8
220 ( <i>fondo</i> )	< 30	6,5	15
	%	%	
CeO/Ce	< 3	1,6	1,4
Ba <sup>++</sup> /Ba <sup>+</sup>	< 3	2,5	1,3

\*Estos valores pueden variar de un día a otro dependiendo del estado del detector, lentes, conos, etc.

Una vez que el equipo ha sido optimizado con esta disolución, el sistema está en perfectas condiciones para llevar a cabo las determinaciones analíticas.

## 5.2.2. Optimización de los diferentes parámetros operatorios

### 5.2.2.1. Selección de los isótopos de los analitos medidos

Como paso previo al desarrollo de todo método analítico mediante ICP-MS, se seleccionan los isótopos en cuyas masas se van a realizar las medidas, teniendo en cuenta las posibles interferencias. En la tabla 5.2.2 se encuentran tabuladas la mayoría de las interferencias poliatómicas y las de iones doblemente cargados (desde el punto de vista teórico), debidas a la matriz de hierro y a los ácidos empleados en los distintos procedimientos operatorios desarrollados. Están resaltadas en negrita aquellas interferencias cuya influencia es más significativa.



Tabla 5.2.2. Interferencias de solapamientos isobáricos e interferencias previsibles procedentes de la matriz, de todos los elementos posiblemente presentes en las muestras, y de los reactivos empleados en los procedimientos operatorios, y elementos potencialmente afectados por esas interferencias, en el análisis de B, Nb, Ta, Zr, Hf y W en aceros.										
Isótopo	Abundancia natural (%)	Solapamientos isobáricos	Interferencias (especies asociadas)							
<sup>10</sup> B <sup>+</sup>	19,9									<sup>9</sup> Be <sup>1</sup> H
<sup>11</sup> B <sup>+</sup>	80,1									<sup>10</sup> B <sup>1</sup> H
<sup>90</sup> Zr <sup>+</sup>	51,5		<sup>78</sup> Se <sup>12</sup> C	<sup>50</sup> Ti <sup>40</sup> Ar <sup>50</sup> Cr <sup>40</sup> Ar <sup>52</sup> Cr <sup>38</sup> Ar <sup>54</sup> Cr <sup>36</sup> Ar <sup>54</sup> Fe <sup>36</sup> Ar	<sup>76</sup> Se <sup>14</sup> N <sup>76</sup> Ge <sup>14</sup> N		<sup>53</sup> Cr <sup>37</sup> Cl <sup>55</sup> Mn <sup>35</sup> Cl	<sup>56</sup> Fe <sup>34</sup> S <sup>58</sup> Ni <sup>32</sup> S	<sup>58</sup> Ni <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>74</sup> Ge <sup>16</sup> O	<sup>89</sup> Y <sup>1</sup> H <sup>179</sup> Hf <sup>++</sup> <sup>180</sup> Hf <sup>++</sup> <sup>181</sup> Ta <sup>++</sup>
<sup>91</sup> Zr <sup>+</sup>	11,2			<sup>51</sup> V <sup>40</sup> Ar <sup>53</sup> Cr <sup>38</sup> Ar <sup>55</sup> Mn <sup>36</sup> Ar	<sup>77</sup> Se <sup>14</sup> N	<sup>72</sup> Ge <sup>19</sup> F	<sup>54</sup> Fe <sup>37</sup> Cl <sup>54</sup> Cr <sup>37</sup> Cl <sup>56</sup> Fe <sup>35</sup> Cl	<sup>57</sup> Fe <sup>34</sup> S <sup>59</sup> Co <sup>32</sup> S	<sup>59</sup> Co <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>75</sup> As <sup>16</sup> O	<sup>90</sup> Zr <sup>1</sup> H <sup>181</sup> Ta <sup>++</sup>
<sup>92</sup> Zr <sup>+</sup>	17,2	<sup>92</sup> Mo	<sup>80</sup> Se <sup>12</sup> C	<sup>52</sup> Cr <sup>40</sup> Ar <sup>54</sup> Fe <sup>38</sup> Ar <sup>54</sup> Cr <sup>38</sup> Ar <sup>56</sup> Fe <sup>36</sup> Ar	<sup>78</sup> Se <sup>14</sup> N	<sup>73</sup> Ge <sup>19</sup> F	<sup>55</sup> Mn <sup>37</sup> Cl <sup>57</sup> Fe <sup>35</sup> Cl	<sup>58</sup> Ni <sup>34</sup> S <sup>60</sup> Ni <sup>32</sup> S	<sup>60</sup> Ni <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>76</sup> Se <sup>16</sup> O <sup>76</sup> Ge <sup>16</sup> O	<sup>91</sup> Zr <sup>1</sup> H
<sup>93</sup> Nb <sup>+</sup>	100			<sup>53</sup> Cr <sup>40</sup> Ar <sup>55</sup> Mn <sup>38</sup> Ar <sup>57</sup> Fe <sup>36</sup> Ar	<sup>78</sup> Se <sup>15</sup> N	<sup>74</sup> Ge <sup>19</sup> F	<sup>56</sup> Fe <sup>37</sup> Cl <sup>58</sup> Ni <sup>35</sup> Cl	<sup>59</sup> Co <sup>34</sup> S <sup>61</sup> Ni <sup>32</sup> S	<sup>61</sup> Ni <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>77</sup> Se <sup>16</sup> O	<sup>92</sup> Zr <sup>1</sup> H <sup>92</sup> Mo <sup>1</sup> H
<sup>94</sup> Zr <sup>+</sup>	17,4	<sup>94</sup> Mo	<sup>82</sup> Se <sup>12</sup> C	<sup>54</sup> Cr <sup>40</sup> Ar <sup>54</sup> Fe <sup>40</sup> Ar <sup>56</sup> Fe <sup>38</sup> Ar <sup>58</sup> Ni <sup>36</sup> Ar	<sup>80</sup> Se <sup>14</sup> N	<sup>75</sup> As <sup>19</sup> F	<sup>57</sup> Fe <sup>37</sup> Cl <sup>59</sup> Co <sup>35</sup> Cl	<sup>60</sup> Ni <sup>34</sup> S <sup>62</sup> Ni <sup>32</sup> S	<sup>78</sup> Se <sup>16</sup> O	<sup>93</sup> Nb <sup>1</sup> H
<sup>96</sup> Zr <sup>+</sup>	2,8	<sup>96</sup> Mo		<sup>56</sup> Fe <sup>40</sup> Ar <sup>58</sup> Ni <sup>38</sup> Ar <sup>60</sup> Ni <sup>36</sup> Ar <sup>61</sup> Ni <sup>35</sup> Ar	<sup>82</sup> Se <sup>14</sup> N	<sup>77</sup> Se <sup>19</sup> F	<sup>59</sup> Co <sup>37</sup> Cl <sup>61</sup> Ni <sup>35</sup> Cl	<sup>62</sup> Ni <sup>34</sup> S <sup>64</sup> Zn <sup>32</sup> S	<sup>80</sup> Se <sup>16</sup> O	<sup>95</sup> Mo <sup>1</sup> H

Para los isótopos de los elementos Hf, Ta y W, debido a su elevada masa atómica, las únicas interferencias previsibles son las producidas por la improbable presencia, en los hierros y aceros, de los elementos que se incluyen en el grupo de las Tierras Raras; y dado que, en caso de estar presentes, sería en contenidos muy bajos, dichas interferencias no serían significativas.

Independientemente, se ha comprobado que mediante el método de separación electrolítica de la matriz, las Tierras Raras se recuperan cuantitativamente en el líquido electrolizado.

Respecto a las interferencias de solapamiento isobárico, sólo resultan significativas las producidas por el Mo en los isótopos 92, 94 y 96 del Zr y las originadas en la masa 180 correspondientes a los isótopos de Ta, Hf y W. Estas interferencias se pueden corregir mediante las ecuaciones programadas en el software del equipo.

Las interferencias debidas a la formación de iones óxido y diatómicos se pueden minimizar reduciendo el flujo de nebulización cuando se optimiza el ICP-MS.

En la tabla 5.2.3 se presentan las ecuaciones correspondientes incluidas en el software para la corrección de las interferencias previsibles de solapamiento isobárico.

Tabla 5.2.3. Correcciones de las interferencias isotópicas

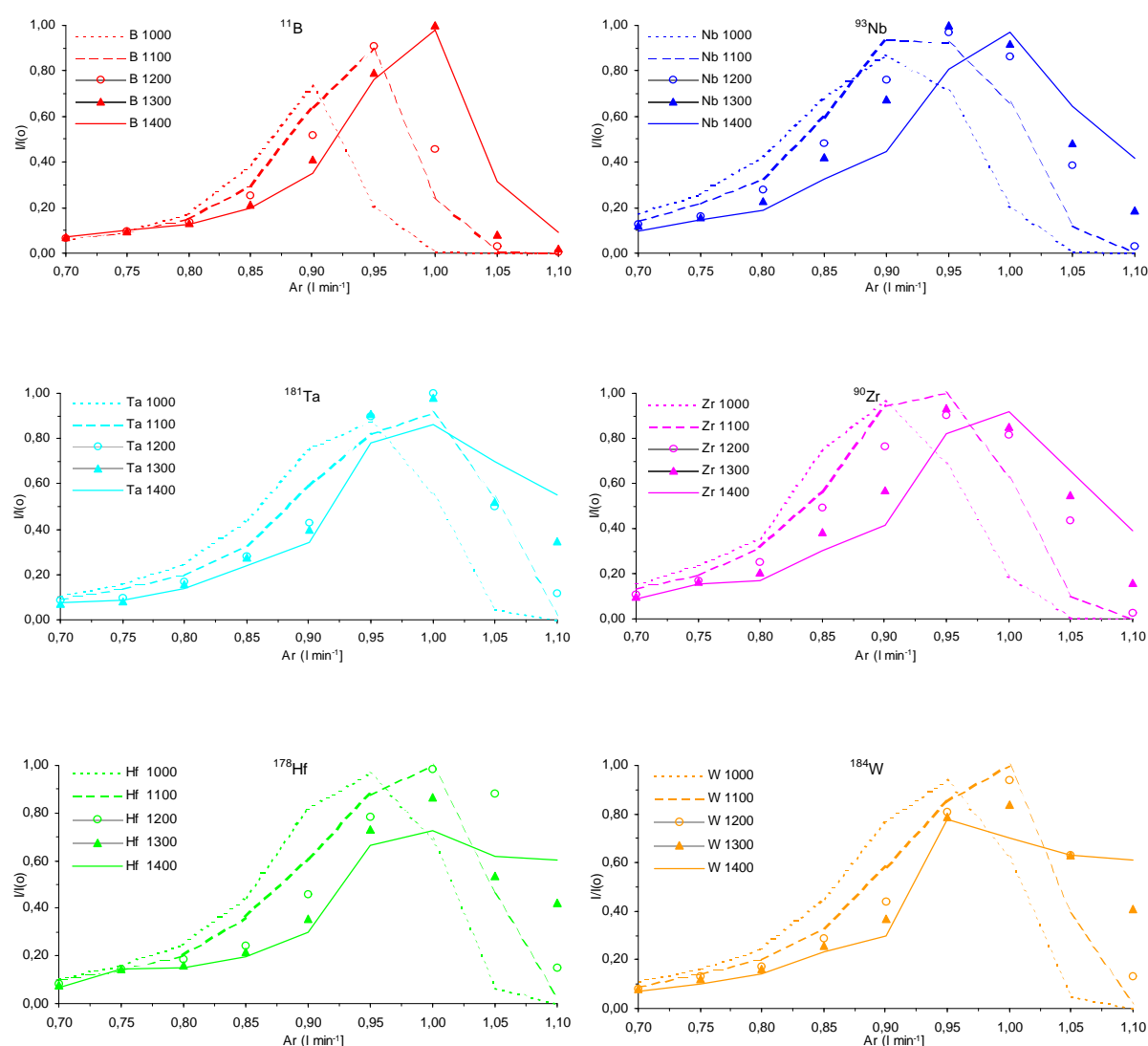
Masa (uma)	Isótopo	Abundancia	Corrección	Interferencias Potenciales
91,9046	$^{92}\text{Zr}$	17,2	$-0,932161 * ^{95}\text{Mo}$	Mo <sup>++</sup> , AsO
93,9061	$^{94}\text{Zr}$	17,4	$-0,581030 * ^{95}\text{Mo}$	Mo
95,9082	$^{96}\text{Zr}$	2,8	$-1,047739 * ^{95}\text{Mo}$	Mo, Ru
179947	$^{180}\text{Hf}$	35,24	$-0,000120 * ^{181}\text{Ta} - 0,004943 * ^{182}\text{W}$	Ta, W, DyO, ErO
179941	$^{180}\text{Ta}$	0,012	$-1,285856 * ^{178}\text{Hf} - 0,004943 * ^{182}\text{W}$	Hf, W, DyO, ErO
179,947	$^{180}\text{W}$	0,14	$-1,285856 * ^{178}\text{Hf} - 0,000120 ^{181}\text{Ta}$	Hf, Ta, DyO, ErO

Después de analizar la abundancia isotópica, las posibles interferencias y las correcciones programadas en el software, se han seleccionado para la determinación del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W los siguientes isótopos:  $^{11}\text{B}$ ,  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{181}\text{Ta}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{178}\text{Hf}$  y  $^{184}\text{W}$ .

#### 5.2.2.2. Optimización de los parámetros del ICP

Se han realizado los ensayos encaminados a la evaluación de la influencia de la potencia y el flujo de nebulización sobre la señal de B, Nb, Ta, Zr, Hf y W. El estudio se ha realizado a partir de disoluciones teóricas con cada uno de los analitos, utilizando como sistemas de introducción de muestra la nebulización continua (NC) y la inyección de flujos (FI).

La gráfica 5.2.1 muestra las señales relativas ( $I/I_0$ , donde  $I$  es el valor de la medida de la señal correspondiente a cada uno de los ensayos realizados, e  $I_0$  es el valor máximo del conjunto de medidas realizado, para un elemento concreto) para 50 ng ml<sup>-1</sup> de B y 10 ng ml<sup>-1</sup> de Nb, Ta, Zr, Hf y W en un medio HNO<sub>3</sub> al 0,5%, cuando se emplea NC, con un flujo de aporte de muestra constante de 1,2 ml min<sup>-1</sup>. Los flujos de nebulización ensayados han variado entre 0,7 y 1,1 l min<sup>-1</sup> y las potencias aplicadas han sido 1000, 1100, 1200, 1300 y 1400 w.

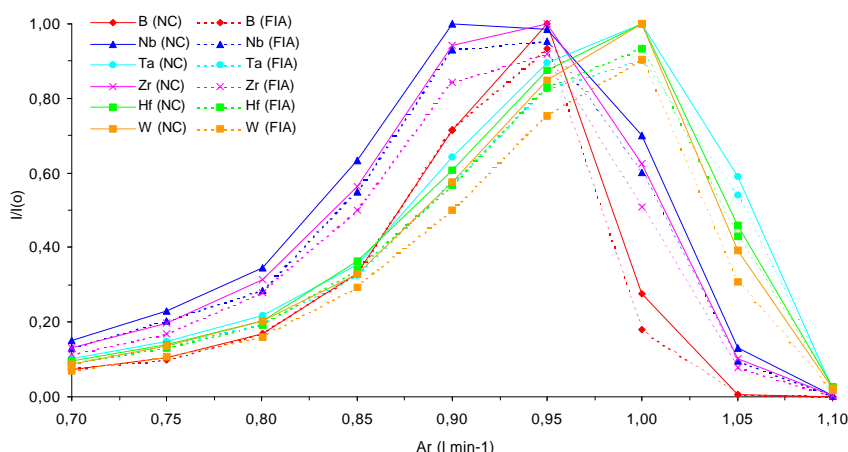


Gráfica 5.2.1. Influencia del flujo de nebulización y de la potencia sobre la señal del analito

Como puede observarse, para el B se obtuvo la máxima relación de la señal a potencias elevadas (1300-1400 w), con un flujo de nebulización  $1,00 \text{ l min}^{-1}$ . Para el Ta y Nb los valores máximos correspondieron a potencias de 1200 y 1300 w, respectivamente. Los flujos de nebulización se corresponden con  $0,95 \text{ l min}^{-1}$  para el Nb y  $1 \text{ l min}^{-1}$  para el Ta. Para el Zr, Hf y W la máxima señal del analito se obtuvo a 1100 w. Sus respectivos flujos de nebulización, a este valor de potencia, fueron  $0,95 \text{ l min}^{-1}$  (caso del Zr) y  $1,00 \text{ l min}^{-1}$  (caso del Hf y W).

Así pues, y debido a que la señal máxima no coincidió para todos los analitos con los mismos parámetros, fue necesario, a fin de poder realizar las medidas multielementales, seleccionar unos valores de compromiso. Para realizar dicha selección también se tuvieron en cuenta los RSD obtenidos. De acuerdo con todos los datos, los valores seleccionados como óptimos fueron 1100 w de potencia y  $0,95 \text{ l min}^{-1}$  de flujo de nebulización.

En el sistema de FI, se llevaron a cabo ensayos similares empleando la misma disolución que en el caso de la NC ( $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf y W en medio  $\text{HNO}_3$  al 0,5%) y un bucle de muestreo de 500 : 1. Se comprobó que existe la misma tendencia, en las respuestas, que cuando se emplea NC. La gráfica 5.2.2 muestra comparativamente las señales relativas ( $I/I_{(0)}$ ), donde  $I$  es la señal obtenida en cada uno de los ensayos e  $I_{(0)}$  es el valor máximo de la señal de cada analito cuando se realiza la medida mediante NC) obtenidas para la NC y el sistema FI, a flujos de aporte de muestra semejantes entre ambos sistemas ( $1,2 \text{ ml min}^{-1}$ ) y a 1100 w de potencia, variando el flujo de nebulización entre  $0,7\text{-}1,1 \text{ l min}^{-1}$ .



Gráfica 5.2.2. Comparación de las señales de los analitos registradas, con los sistemas de NC y FI, cuando se varía el flujo de nebulización a una potencia de 1100 w

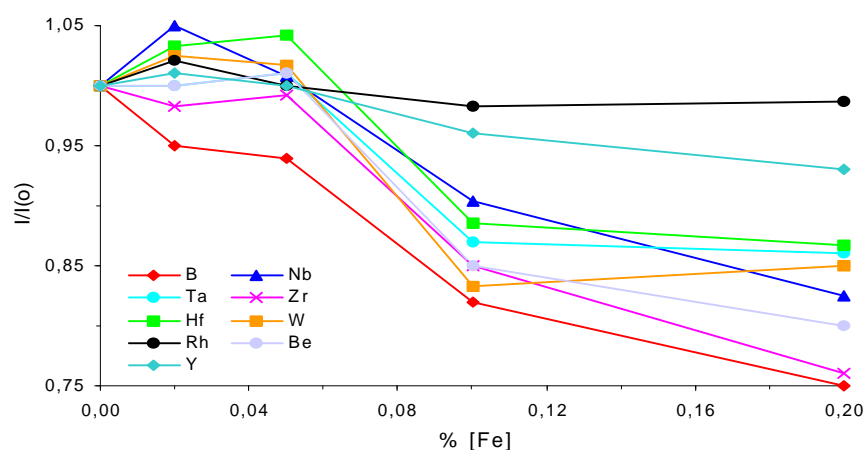
Se observa que todos los máximos se encuentran en el intervalo 0,9-1,00 l min<sup>-1</sup>, siendo coincidentes independientemente del sistema de muestreo utilizado.

Esta gráfica comparativa entre el sistema de NC y el de FI muestra que 1100 w de potencia y 0,95 l min<sup>-1</sup> de flujo de nebulización son unas buenas condiciones de compromiso para trabajar con ambos sistemas.

### 5.2.2.3. Influencia de la matriz de hierro

Con relación al empleo de disoluciones directas, se ha realizado un primer ensayo partiendo de los parámetros de potencia y de flujo de nebulización seleccionados en el apartado anterior (1100 w y 0,95 l min<sup>-1</sup>).

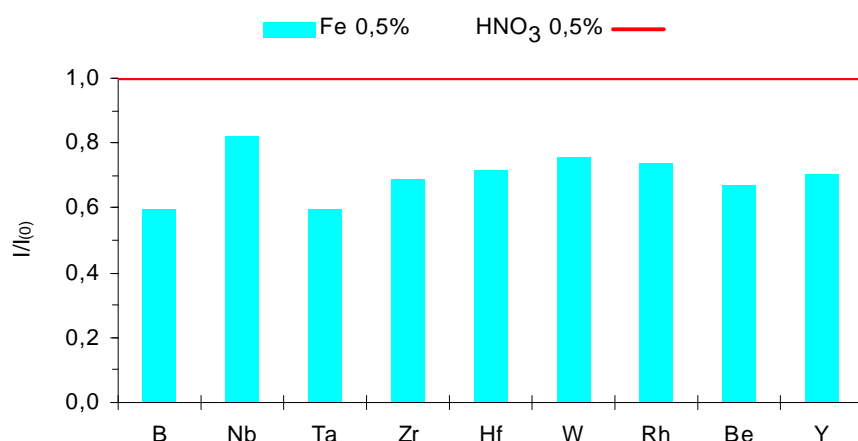
En la gráfica 5.2.3 se muestra la variación de la señal relativa ( $I/I_0$ , donde  $I$  es la señal de los analitos en disoluciones que contienen la matriz de hierro en concentraciones comprendidas entre 0,020 y 0,2% (m/v), e  $I_0$  es la señal de los analitos en un medio HNO<sub>3</sub> al 0,5%) para disoluciones que contienen 10 ng ml<sup>-1</sup> de Nb, Ta, Zr, Hf, W, Rh e Y y 50 ng ml<sup>-1</sup> de B y Be, frente a distintas concentraciones de hierro (%).



Gráfica 5.2.3. Influencia de la matriz cuando se emplea la NC, expresada como  $I/I_0$ , para la determinación de B, Nb, Ta, Zr, Hf, W, Rh, Be e Y.

En esta figura se observa, para todos los analitos estudiados, una disminución en los valores  $I/I_0$  debido a la presencia de la matriz, siendo esta reducción superior al 5% cuando la concentración de hierro fue mayor al 0,1%.

En cuanto al empleo del sistema de inyección de flujos, al igual que en el caso anterior, se ha partido de los parámetros de potencia y flujo de nebulización seleccionados para el empleo de disoluciones teóricas (1100 w y  $0,95 \text{ l min}^{-1}$ ), utilizando un bucle de muestra de 500 : l. Las disoluciones utilizadas contenían los mismos analitos ( $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y Be y  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf, W, Rh e Y) en un medio  $\text{HNO}_3$  0,5%, y en otro con 0,5% de hierro (cantidad de Fe establecida en el procedimiento operatorio cuando se va a trabajar con el sistema de FI). La gráfica 5.2.4 muestra las señales relativas de este ensayo.



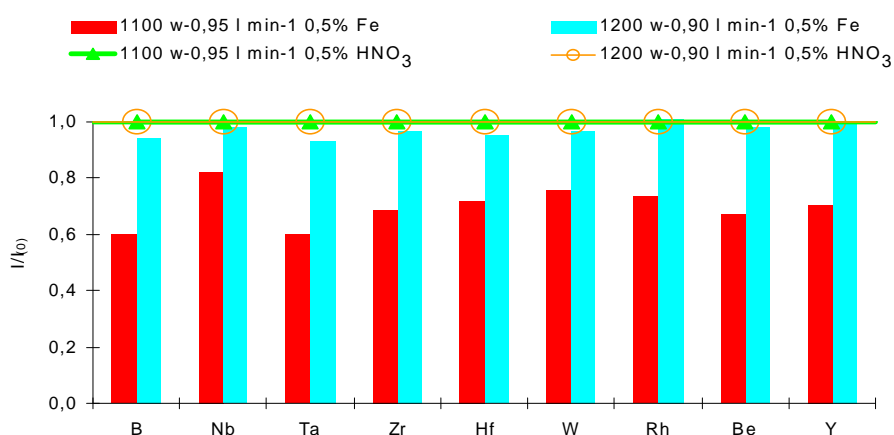
Gráfica 5.2.4. Comparación de las señales relativas de los analitos en medio  $\text{HNO}_3$  0,5% y en presencia de la matriz de Fe

El efecto matriz debido a 0,5% (m/v) de hierro varió entre un 0,60 y 0,85. Estas diferencias observadas en el efecto matriz, empleando tanto la NC como la FI, pueden ser minimizadas mediante pequeñas variaciones de la potencia y del flujo de nebulización, con relación a los valores correspondientes que proporcionan la máxima señal del analito.

Respecto a la NC, teniendo en cuenta que la señal sufre una disminución inferior al 20% cuando se trabaja con una concentración de matriz de 0,1% (cantidad de Fe establecida en el procedimiento operatorio cuando se trabaja con este sistema de introducción de muestra), y como esta cantidad de matriz está por debajo de la concentración salina máxima admitida por el ICP-MS, se optó por mantener las condiciones de trabajo ( $0,95 \text{ l min}^{-1}$  y  $1100 \text{ w}$ ) y preparar los correspondientes puntos de calibración en presencia de la matriz de hierro.

Por el contrario, con el sistema de FI se efectuaron una serie de medidas analíticas con la misma disolución que en el caso anterior ( $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y Be y  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf, W, Rh e Y) en presencia de Fe al 0,5%, aplicando valores de potencia comprendidos entre 1000 y 1400 w y flujos de nebulización entre  $0,80$  y  $1,10 \text{ l min}^{-1}$ . De todos estos ensayos, se pudo observar que para un valor de potencia de  $1200 \text{ w}$  y un flujo de nebulización de  $0,90 \text{ l min}^{-1}$ , la sensibilidad de los analitos en medio  $\text{HNO}_3$  0,5% decrece considerablemente con relación a la que se obtiene a  $1100 \text{ w}$  de potencia y  $0,95 \text{ l min}^{-1}$  de flujo de nebulización. Sin embargo, estos valores de señal fueron prácticamente los mismos que los obtenidos en estas mismas condiciones ( $1200 \text{ w}$  y  $0,90 \text{ l min}^{-1}$ ) en presencia de 0,5% de Fe, razón por la cual no es necesario utilizar la matriz de Fe para la preparación de los términos de calibración.

Para tener una visión más clara de este efecto, en la gráfica 5.2.5 se representa comparativamente la señal registrada para los analitos estudiados presentes en una disolución de Fe al 0,5%, cuando se varía la potencia de  $1100$  a  $1200 \text{ w}$  y el flujo de nebulización de  $0,95$  a  $0,90 \text{ l min}^{-1}$ , tomando como referencia la señal aportada por los analitos en un medio  $\text{HNO}_3$  al 0,5% con idénticos parámetros operatorios.



Gráfica 5.2.5. Influencia de la matriz (0,5% m/v) sobre la señal de los analitos cuando se varía la potencia y el flujo de nebulización.

#### 5.2.2.4. Selección del estándar interno (IS)

El uso de curvas de calibración basadas en intensidades relativas del analito respecto a una concentración fija de un elemento, añadido como estándar interno, es muy empleado para compensar efectos remanentes no específicos de la matriz, así como otros efectos de origen no espectroscópico, tales como variaciones en la sensibilidad del instrumento, eficiencia en la nebulización, etc.

La selección de un isótopo para ser utilizado como estándar interno está limitada a aquellos elementos que no están, por naturaleza, presentes en la muestra, ya que se debe añadir el mismo contenido a las muestras problema, a los blancos y a las muestras de calibración. Como alternativa, se puede emplear un elemento presente en la muestra, siempre que se conozca exactamente su contenido y se tenga en cuenta a la hora de equiparar los contenidos totales. El uso de un isótopo natural como estándar interno se puede aplicar para el caso del análisis de muestras en estado sólido, y en este caso, normalmente, se selecciona un isótopo de la matriz con muy poca abundancia natural. Otro requisito que se debe cumplir en la selección del estándar interno es que no puede presentar ninguna interferencia isobárica, ni tampoco generarla sobre los isótopos que se van a analizar.

Tanto en el caso de que el estándar interno sea añadido, como en el que sea un isótopo natural, debe tenerse en cuenta que su nivel de concentración ha de ser tan alto como para poder ser medido por la técnica y, además, que su masa y su energía de ionización sean lo más parecidas posible a la de los elementos que se quieren analizar.

Uno de los elementos más utilizados como estándar interno, en ICP-MS, es el Rh. Esto es debido a que su masa se encuentra en el centro del rango de masas (103), a que su potencial de ionización es también intermedio (7,20 eV), a que se trata de un elemento monoisotópico, y a que es un elemento que rara vez se encuentra de forma natural en las muestras.

La tabla 5.2.4 muestra la selección de estándares internos en base a los ensayos del apartado 5.2.2.3 en los que se evaluó la influencia de la matriz Fe sobre los analitos de interés y en relación a las razones expuestas para la selección de los elementos comúnmente utilizados como estándar interno.



Tabla 5.2.4. Elementos empleados como estándares internos para los isótopos medidos			
Estándar interno		Isótopo medido	
Elemento	Potencial de ionización (eV)	Elemento	Potencial de ionización (eV)
<sup>103</sup> Rh	7,20	<sup>90</sup> Zr	6,60
<sup>89</sup> Y	6,16	<sup>93</sup> Nb	6,64
		<sup>178</sup> Hf	6,42
		<sup>181</sup> Ta	7,61
		<sup>184</sup> W	7,70
<sup>9</sup> Be	8,99	<sup>11</sup> B	8,006

El Rh se utiliza como estándar interno en todos los procedimientos analíticos desarrollados para el Nb, Ta, Zr, Hf y W, a excepción de los procedimientos en los que se separa la matriz de Fe mediante electrolisis con cátodo de mercurio, y en el que se retienen los analitos de interés sobre la resina iónica Dowex 1x8-100. En el primer caso, el Rh no presenta un comportamiento reproducible, razón por la cual se emplea el <sup>89</sup>Y. En el segundo caso, cuando se retienen los analitos sobre la resina de cambio iónico, no se ha empleado ningún estándar interno debido a que cualquiera de los considerados no son retenidos cuantitativamente por la resina.

El Be es el elemento que se ha empleado como estándar interno del B, ya que es el que mejor cumple los requisitos exigidos (no hay otro elemento más próximo en masa atómica) para su determinación en todos los procedimientos, a excepción del método en el que se extrae la matriz de hierro con el sistema acetilacetona/CHCl<sub>3</sub>, en el que se realiza la determinación mediante dilución isotópica.

En el método de ablación por chispa, debido a que la muestra se encuentra en estado sólido, y dado que por tratarse de hierros o aceros de baja aleación poseen un contenido de hierro superior al 98%, se seleccionó como estándar interno el isótopo de hierro <sup>58</sup>Fe de baja abundancia natural (0,28%) y potencial de ionización 7,59 eV.

### 5.2.3. Condiciones de operación del ICP-MS en cada determinación

En la tabla 5.2.5 se muestran las condiciones de operación optimizadas del *Elan 6000*, para cada uno de los procedimientos empleados en la realización de esta memoria.

Tabla 5.2.5. Condiciones de operación del *Elan 6000* para cada metodología

Parámetros Constantes							
Flujo de Ar del plasma (l min <sup>-1</sup> )	15						
Flujo de Ar auxiliar (l min <sup>-1</sup> )	1.2						
Presión del MS en funcionamiento (Pa)	1,84 10 <sup>-5</sup> -2,86 10 <sup>-5</sup>						
Tiempo de demora (ms) <sup>1</sup>	60						
Modo de medida	Salto de pico						
Conos	Pt						
Parámetros variables de optimización periódica							
	NC	FIA	NC <sub>MIBK</sub>	FI <sub>DOWEX</sub>	ID	FI <sub>ELECTROLISIS</sub>	SA
Potencia Rf (w)	1100	1200	1100	1100	1100	1100	1100
Flujo de Ar de nebulización (±0,02 l min <sup>-1</sup> )	0,95	0.90	0.95	0.95	0.95	0.95	0.0 (*)
Voltaje de las lentes iónicas (V) (#)	5,5 - 6,5						
Voltaje del estado analógico (V) (#)	(-2100) - (-1850)						
Voltaje del estado de pulsos (V) (#)	1250 - 1400						
<p>(*) : El flujo de Ar de arrastre que se utiliza en el equipo de ablación por chispa es el que, a su vez, se emplea como flujo de nebulización.</p> <p>(#): El ajuste de las lentes iónicas y el detector se ha realizado con los elementos propuestos en el manual del equipo, ya que comprende masas bajas, medias y altas (Mg, Rh y Pb) y en cualquier caso se hubiera tenido que recurrir a una situación de compromiso que no difiere de los elementos estudiados.</p> <p>Se ha observado que en el ajuste se produce una variación creciente, que esta relacionada con las horas de trabajo a las que se encuentra sometido el equipo.</p>							
Parámetros para el establecimiento del tiempo de medida							
	NC	FIA	NC <sub>MIBK</sub>	FI <sub>DOWEX</sub>	ID	FI <sub>ELECTROLISIS</sub>	SA
Barridos por lectura <sup>2</sup>	10	4	10	4	4	4	10
Lecturas por réplica <sup>3</sup>	1	30	3	45	50	50	3
Número de réplicas <sup>4</sup>	3	1	3	1	1	1	3
Tiempo de medida por analito (ms) <sup>5</sup>	200	25	100	50	60	50	75 (10 <sup>58</sup> Fe)
Tiempo de integración por analito (ms) <sup>6</sup>	2000	6000	3000	9000	12000	10000	2250 (300 <sup>58</sup> Fe)
Tiempo estimado de lectura (mm: ss)	1:06,99	1:09,96	1:14,16	1:06,78	1:15,60	1:14,20	1:11,37
Elementos determinados en cada una de las metodologías							
	NC y FIA	NC <sub>MIBK</sub> y FI <sub>DOWEX</sub>	ID	FI <sub>ELECTROLISIS</sub>	SA		
Analitos	<sup>11</sup> B, <sup>93</sup> Nb, <sup>181</sup> Ta, <sup>90</sup> Zr, <sup>178</sup> Hf, <sup>184</sup> W	<sup>93</sup> Nb, <sup>181</sup> Ta, <sup>90</sup> Zr, <sup>178</sup> Hf, <sup>184</sup> W	<sup>11</sup> B, <sup>10</sup> B	<sup>11</sup> B, <sup>90</sup> Zr, <sup>178</sup> Hf,	<sup>11</sup> B, <sup>93</sup> Nb, <sup>90</sup> Zr, <sup>28</sup> Si, <sup>55</sup> Mn, <sup>31</sup> P, <sup>27</sup> Al, <sup>59</sup> Co, <sup>51</sup> V, <sup>121</sup> Sb		
Estándares internos	<sup>9</sup> Be, <sup>103</sup> Rh, <sup>89</sup> Y	<sup>103</sup> Rh		<sup>9</sup> Be, <sup>89</sup> Y	<sup>58</sup> Fe		

<sup>1</sup> Tiempo de demora: Intervalo de tiempo durante el cual el detector y su sistema electrónico no son capaces de resolver los pulsos sucesivos

<sup>2</sup> Barridos por lectura: Determina el número de barridos que se realizan, desde la masa más baja a la más alta del espectro, para dar cada medida.

<sup>3</sup> Lecturas por réplica: Determina el número de lecturas que se adquieren durante el transcurso de una determinación. En FIA se recomienda un intervalo entre 25 y 50.

<sup>4</sup> Número de réplicas: Número de veces que se realiza la medida de los analitos en la muestra.

<sup>5</sup> Tiempo de medida por analito: Tiempo en el que el sistema mide una única masa antes de trasladarse a la siguiente

<sup>6</sup> Tiempo de integración por analito: Determina la totalidad del tiempo que se tarda en realizar la medida de un analito durante una réplica.

### **5.3. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL SISTEMA DE INYECCIÓN DE FLUJOS**

Inicialmente, los parámetros que se deben optimizar cuando se emplea el sistema de FI, como sistema de aporte de muestra, son la velocidad de los flujos y la dispersión.

La velocidad de los flujos depende de la velocidad de las bombas de transporte (tanto de la de muestra para llenado del bucle, como de la de disolución portadora para el empuje de la muestra) y del diámetro interno de los tubos de las bombas peristálticas.

La dispersión se cuantifica mediante la relación existente entre la respuesta del instrumento para una disolución aportada en forma continua, y la proporcionada por un volumen de esa misma disolución inyectada en forma de flujos intermitentes, utilizando la modalidad de medida en altura de pico.

Dado que el sistema de FI conduce a señales en forma de picos transitorios, su monitorización permite establecer convenientemente los tiempos y las velocidades de las bombas, de manera que se obtengan picos con una forma adecuada y reproducible. En el apartado 5.3.3 se describen detalladamente cada uno de los programas de FIA utilizados para la realización del trabajo recogido en esta memoria.

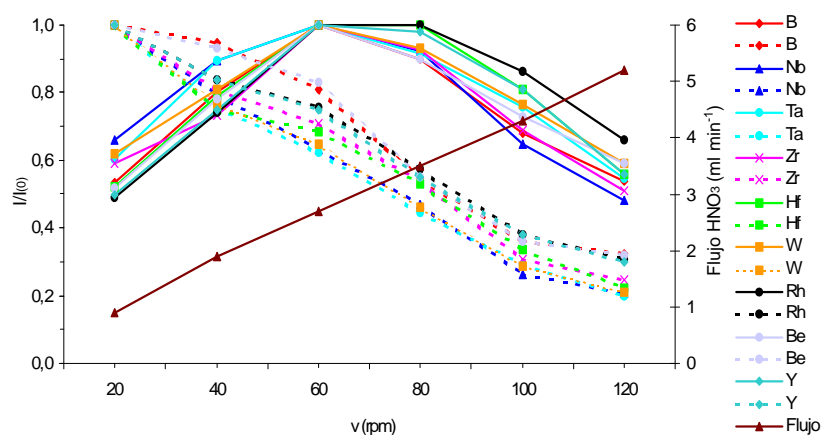
#### **5.3.1. Influencia de los distintos parámetros del FIA sobre la señal**

##### **5.3.1.1. Velocidad de los flujos**

En un sistema de FI, los parámetros que tienen mayor influencia sobre la señal son el flujo de arrastre (que a su vez está condicionado por la velocidad de la bomba peristáltica y el diámetro interno del tubo capilar) y el volumen de muestra inyectado, o volumen del bucle.

La optimización de la velocidad de arrastre de la muestra se ha llevado a cabo utilizando tubos de 1,14 mm de diámetro interno y variando la velocidad de las bombas

peristálticas entre 20 y 120 rpm. El volumen inyectado ha sido de 200 : l de una disolución que contiene 50 ng ml<sup>-1</sup> de B y Be y 10 ng ml<sup>-1</sup> de Nb, Ta, Zr, Hf, W, Rh e Y en un medio HNO<sub>3</sub> al 0,5%. En la gráfica 5.3.1 se muestra la señal normalizada ( $I/I_0$ , donde  $I$  es la señal obtenida en cada uno de los ensayos e  $I_0$  es el valor máximo de la señal independientemente de cual sea la velocidad considerada) registrada en altura de pico y en área de pico para cada uno de los analitos, así como el flujo de disolución transportado a cada una de las velocidades.



Gráfica 5.3.1. Influencia de la velocidad de las bombas peristálticas sobre la señal medida en altura de pico (línea continua) y área de pico (línea discontinua) y flujo de muestra nebulizado en cada una de las velocidades.

Se observa que cuando la medida se realizó en altura de pico, la señal aumentó hasta alcanzar un máximo en 60 rpm ( $\leftrightarrow$  2,8 ml min<sup>-1</sup>) y luego disminuyó, debido, por una parte, a la reducción de la eficacia de nebulización y, por otra, a la mayor dilución del analito por el incremento del flujo portador. Por el contrario, en área de pico se observa que la señal fue máxima cuando la velocidad de flujo fue mínima; el factor más importante que determina el área de pico ha sido el tiempo que se necesita para que la totalidad de la muestra inyectada alcance el nebulizador.

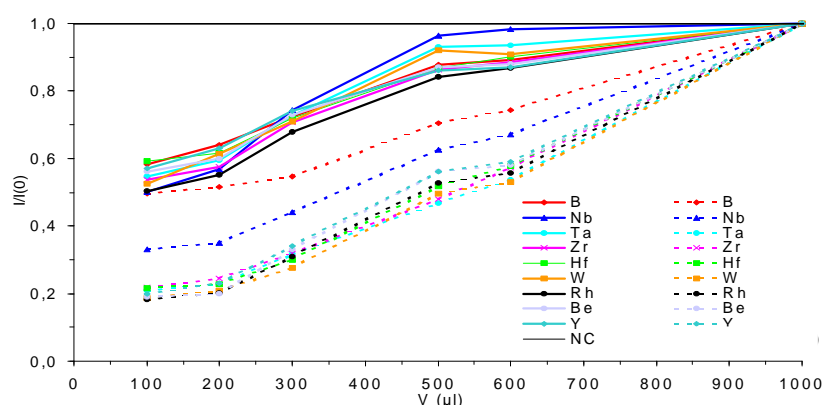
Basándose en estos valores y en la configuración de los picos obtenidos se ha utilizado una velocidad de 60 rpm que corresponde a la óptima, para todos los analitos, cuando las medidas se realizan en altura de pico, excepto si la metodología considerada exige otras condiciones.

### 5.3.1.2. Dispersión

Los parámetros que controlan la dispersión son el volumen de muestra inyectado y la longitud del tubo situado entre la válvula del flujo de inyección y el nebulizador. Teóricamente, para una longitud fija del tubo de transporte, al aumentar el volumen de muestra inyectado decrece la dispersión; sin embargo, al aumentar la longitud del tubo, la dispersión es mayor.

El control de estos parámetros es importante para el análisis de muestras con alto contenido en sólidos y alta concentración de ácidos. A fin de obtener la máxima sensibilidad y minimizar el tiempo de lavado, la válvula de inyección conviene situarla tan próxima como sea posible al nebulizador.

La gráfica 5.3.2 muestra la variación de la señal normalizada ( $I/I_{(0)}$ , donde  $I$  es el valor de la medida de la señal correspondiente a cada uno de los ensayos e  $I_{(0)}$  es la señal registrada cuando se utiliza el sistema de NC) para los analitos de una disolución de  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y Be y  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf, W, Rh e Y en función de los volúmenes inyectados ( $100$  a  $1000 : I$ ), utilizando un tubo de transporte de  $1,14 \text{ mm}$  de diámetro interno y  $30 \text{ cm}$  de longitud, y una velocidad de  $60 \text{ rpm}$ . La respuesta se ha recogido en altura y área de pico.



Gráfica 5.3.2. Variación de la señal de los analitos frente al volumen de muestra inyectado en altura de pico (línea continua) y área de pico (línea discontinua).

Se observa que para las medidas en altura de pico, la señal permaneció estable a partir de 600 : l y se aproximó al valor obtenido mediante NC. Sin embargo, en área de pico la señal creció a medida que aumentó el volumen (sistema que puede ser seleccionado para medir con mayor precisión los contenidos más bajos).

La tabla 5.3.1 muestra los coeficientes de dispersión obtenidos para todos los analitos a partir de los datos, en altura de pico, recogidos en la gráfica 5.3.2.

Tabla 5.3.1. Coeficientes de dispersión

Volumen (: l)	B	Nb	Ta	Zr	Hf	W
100	1,71	1,99	2,00	2,11	1,82	1,90
200	1,56	1,71	1,68	1,74	1,62	1,63
300	1,38	1,35	1,38	1,41	1,39	1,41
500	1,14	1,08	1,12	1,14	1,15	1,09
600	1,10	1,06	1,07	1,08	1,11	1,04
1000	1,02	1,00	1,02	1,05	1,03	1,02

Como se ha indicado, por encima de los 600 : l los coeficientes de dispersión se aproximan a 1. No obstante, se ha seleccionado un volumen de 200 : l (D, factor de dispersión: 1,56-1,74), ya que este volumen minimiza los problemas relacionados con la alta concentración de sólidos disueltos y elevada concentración de ácidos, mientras que se sigue obteniendo un buen nivel de sensibilidad.

### 5.3.2. Influencia de los distintos flujos portadores

Para la introducción de muestra con el sistema de inyección de flujo se ha considerado la utilización de cinco flujos portadores distintos, tres en estado gaseoso (Ar, N<sub>2</sub>, aire), uno como mezcla gas-líquido (flujo segmentado: aire-HNO<sub>3</sub> 0,5%), y uno en estado líquido (HNO<sub>3</sub> 0,5%).

Si el flujo portador era Ar o N<sub>2</sub>, el primer problema fue el control de la presión dentro de los tubos de transporte. Para resolverlo se realizaron diferentes pruebas a distintas

cargas y flujos de arrastre, y se comprobó que los mejores resultados se obtenían cuando la presión era igual a la atmosférica y el flujo de arrastre estaba controlado por la velocidad de las bombas peristálticas.

Para igualar la presión del Ar y del N<sub>2</sub> a la atmosférica, se introdujeron estos gases en un matraz de PTFE invertido, cuyo cuello estaba sumergido en una probeta de vidrio que contenía agua desionizada. De esta manera, el exceso de gas borboteaba al exterior, manteniéndose un volumen de gas en el matraz a presión constante e igual a la atmosférica. Este gas fue extraído por un tubo controlado por una bomba peristáltica del sistema de inyección de flujo, que lo condujo hasta el bucle de muestra y lo empujó hasta el inyector del ICP-MS.

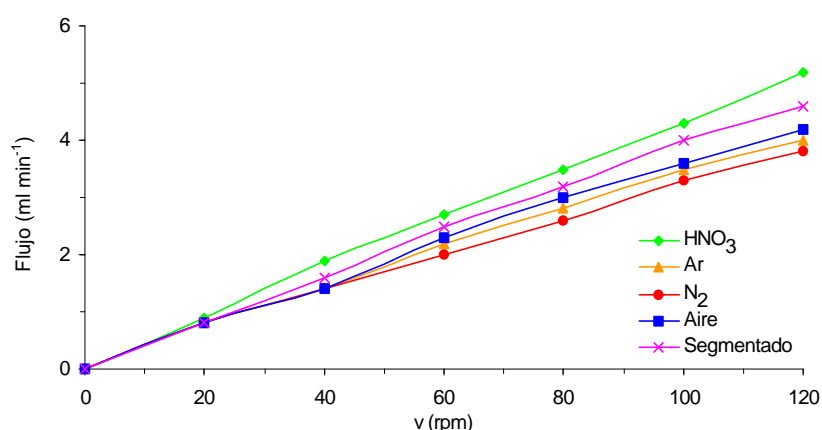
Si el gas utilizado para el aporte de muestra es el aire, y a pesar de que los analitos estudiados no se encuentran en el ambiente, se deben minimizar al máximo los posibles problemas de contaminación. Para ello, se colocó en el extremo de entrada del aire una columna rellena con carbón activo, con el fin de que retuviera todas aquellas partículas que pudieran ocasionar problemas.

En el caso de la utilización de un flujo portador segmentado, el problema radica en conseguir que el tamaño de la burbuja sea reproducible, debido al efecto que producen las pulsaciones de la bomba peristáltica en el flujo portador, por la fácil compresibilidad del aire. Para evitar este problema, el sistema empleado se basó en la utilización de una conexión en forma de T, de manera que dos de sus extremos estaban controlados por la bomba peristáltica que bombeaba, por una vía, una disolución de HNO<sub>3</sub> al 0,5%, y por la otra, aire que previamente pasaba a través de una columna de carbono activo. De esta forma, y dependiendo de las velocidades asignadas a las bombas peristálticas del sistema de FI, se podía variar el tamaño de los segmentos aire-HNO<sub>3</sub>, lográndose segmentos totalmente reproducibles.

Con el fin de limpiar los tubos de transporte antes y después de realizar una medida se introdujo una llave de dos vías al principio del sistema para poder introducir HNO<sub>3</sub> como disolución de lavado, minimizando así los efectos de memoria.

Una vez establecidos los distintos sistemas que permiten utilizar los diferentes flujos portadores, se optimizaron los parámetros correspondientes al sistema de FI. En primer lugar, se comprobó cuál era la velocidad de flujo idónea cuando se intercambiaban dichos portadores. Los ensayos se realizaron con tubos de 1,14 mm de diámetro interno, determinándose cuál era la velocidad de inyección que proporcionaba la mejor sensibilidad de los analitos estudiados con cada uno de los portadores. El volumen inyectado fue de 200  $\mu$ l de una disolución en medio  $\text{HNO}_3$  al 0,5%, conteniendo 50 ng  $\text{ml}^{-1}$  de B y 10 ng  $\text{ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf y W.

La gráfica 5.3.3 muestra los flujos obtenidos para cada uno de los portadores en función de distintas velocidades de las bombas. El flujo portador se ha medido como el volumen de gas o de gas-líquido albergado entre dos probetas. Para ello, se introdujo una probeta de PTFE invertida en el interior de otra probeta de vidrio, de mayor tamaño, la cual contenía un volumen de agua destilada que mantenía la probeta de PTFE en flotación. A continuación, se registró, en ambas probetas, el volumen marcado tanto de gas albergado en la probeta invertida como el agua contenida en la probeta de vidrio, y se introdujo el gas a medir mediante un tubo de transporte controlado por la bomba peristáltica del sistema de inyección de flujos. De esta manera, la probeta invertida sufre un desplazamiento ascendente que mide cuál es el volumen de gas transportado por unidad de tiempo en función de las distintas velocidades establecidas para la bomba peristáltica. En el caso del sistema segmentado, lo que se mide es el aumento producido en el volumen del gas y del líquido.

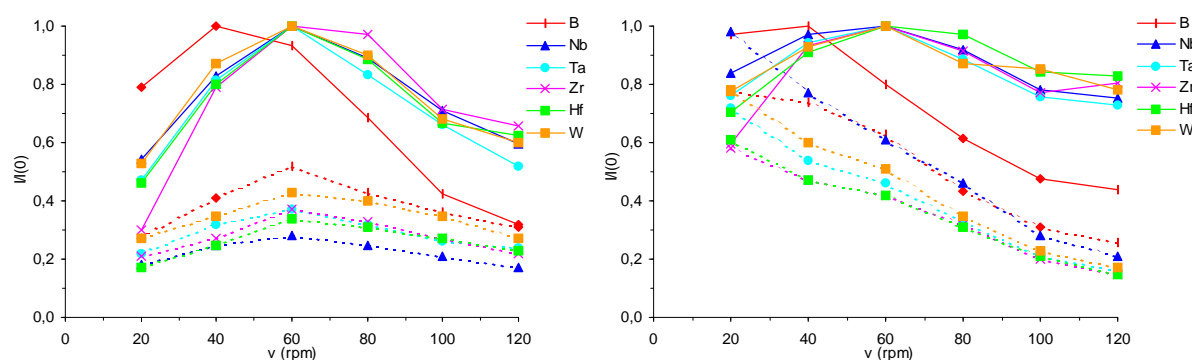


Gráfica 5.3.3. Volumen transportado de los distintos sistemas portadores frente a la velocidad de las bombas peristálticas del sistema de FI.



Se observa que cuando la velocidad de la bomba es 20 rpm ( $\approx 0,8-0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ) el flujo fue semejante para todos los sistemas portadores. El flujo a 40 rpm ( $\approx 1,4 \text{ ml min}^{-1}$ ) también coincidió para los tres sistemas gaseosos. La mayor diferencia de flujo transportado se produjo cuando la velocidad fue la máxima, 120 rpm ( $\approx 3,8 \text{ ml min}^{-1}$  para  $\text{N}_2$  y  $5,2 \text{ ml min}^{-1}$  para el  $\text{HNO}_3$ ).

La gráfica 5.3.4 compara la diferencia de señal normalizada ( $I/I_0$ , donde  $I$  es la señal obtenida en cada uno de los ensayos, e  $I_0$  es el valor máximo de la señal independientemente de cual sea la velocidad considerada y el flujo portador) medida en altura y área de pico, cuando se emplearon  $\text{HNO}_3$  y aire como flujos portadores a distintas velocidades de las bombas. Se seleccionaron estos dos flujos portadores porque las señales registradas con flujos de Ar y  $\text{N}_2$  presentaron una tendencia similar a las obtenidas para el aire.



Gráfica 5.3.4. Variación de la señal de los analitos en función de la velocidad de las bombas peristálticas del sistema de FI cuando se utiliza como flujo portador aire (línea continua) o ácido nítrico (línea discontinua). Medidas en altura de pico (izquierda) y en área de pico (derecha).

Se observa que en altura de pico la señal obtenida, para ambos flujos portadores, presentó un máximo en 60 rpm ( $2,7 \text{ ml min}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$  y  $2,3 \text{ ml min}^{-1}$  de aire), a excepción del B, que cuando fue transportado por el aire, su máximo se situó en 40 rpm. En área de pico, la tendencia encontrada cuando el portador fue aire no es la misma que la observada cuando fue  $\text{HNO}_3$ , ya que la señal aumentó hasta alcanzar un máximo en 60 rpm (a excepción del B, cuya señal empezó a disminuir a partir de 40 rpm).

Además, el análisis comparativo de los picos registrados cuando se trabajó con distintas velocidades de rotación muestra que por debajo de 40 rpm ( $\# 1,9 \text{ ml min}^{-1}$ ) los picos están mal definidos, siendo muy anchos, debido al largo tiempo empleado para que toda la muestra llegue al nebulizador. A 60 rpm ( $\leftrightarrow 2,7 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $2,3 \text{ ml min}^{-1}$ , aire) se observan picos altos y estrechos, muy bien configurados indistintamente de cual fuera el portador considerado. A velocidades de rotación superiores se observa, en el caso del portador gaseoso, que el flujo de empuje fragmentó la muestra dando lugar a la aparición de, al menos, dos picos como señal del analito. Por el contrario, cuando se utilizó el  $\text{HNO}_3$  como portador se obtuvo un único pico, aunque no se observó ninguna mejora destacable que justifique el empleo de estas velocidades de rotación ( $>60 \text{ rpm}$ ), ya que incluso se observa una ligera disminución en la altura del pico.

A la vista de estas consideraciones se confirmó que la velocidad que proporciona la mejor sensibilidad de los analitos, para ambos portadores, se sitúa alrededor de 60 rpm, correspondiendo a una relación de flujo comprendida entre  $2,3 \text{ ml min}^{-1}$  (caso del aire) y  $2,7 \text{ ml min}^{-1}$  (caso del  $\text{HNO}_3$ ). Asimismo, esta velocidad ha sido la seleccionada para trabajar con el resto de los flujos portadores gaseosos ( $\text{Ar}$  y  $\text{N}_2$ ).

#### **5.3.2.1. Efecto del flujo portador sobre la señal**

En primer lugar se ha realizado la selección del volumen de muestra óptimo monitorizando la señal proporcionada por volúmenes de inyección comprendidos entre 100 y 600 : l (volumen que proporciona una señal próxima a la nebulización continua, gráfica 5.3.2) de una disolución que contenía  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf y W en medio  $\text{HNO}_3$  al 0,5%, cuando era transportada por los distintos flujos gaseosos considerados. El tubo de transporte utilizado fue de 1,14 mm de diámetro interno y 30 cm de longitud y la velocidad de la bomba peristáltica fue de 60 rpm.

La tabla 5.3.2 muestra estos resultados expresados por la relación entre las medidas obtenidas cuando se emplean los distintos flujos portadores gaseosos frente a los obtenidos con  $\text{HNO}_3$  como portador.

Tabla 5.3.2. Relación de las señales analíticas obtenidas cuando se emplean flujos portadores gaseosos frente al flujo de arrastre  $\text{HNO}_3$ , (medidas en altura de pico).

: l	$^{11}\text{B}$			$^{93}\text{Nb}$			$^{181}\text{Ta}$		
	Aire/ $\text{HNO}_3$	Ar/ $\text{HNO}_3$	$\text{N}_2$ / $\text{HNO}_3$	Aire/ $\text{HNO}_3$	Ar/ $\text{HNO}_3$	$\text{N}_2$ / $\text{HNO}_3$	Aire/ $\text{HNO}_3$	Ar/ $\text{HNO}_3$	$\text{N}_2$ / $\text{HNO}_3$
100	1,87	1,98	1,72	3,44	2,38	2,63	2,84	1,51	2,38
200	1,78	1,83	1,63	3,48	2,39	2,51	2,68	1,57	2,24
300	1,61	1,64	1,56	2,65	1,77	1,87	2,36	1,45	2,12
500	1,32	1,36	1,27	2,10	1,41	1,49	1,88	1,16	1,70
600	1,34	1,36	1,27	2,12	1,42	1,50	1,83	1,14	1,67
: l	$^{90}\text{Zr}$			$^{178}\text{Hf}$			$^{184}\text{W}$		
	Aire/ $\text{HNO}_3$	Ar/ $\text{HNO}_3$	$\text{N}_2$ / $\text{HNO}_3$	Aire/ $\text{HNO}_3$	Ar/ $\text{HNO}_3$	$\text{N}_2$ / $\text{HNO}_3$	Aire/ $\text{HNO}_3$	Ar/ $\text{HNO}_3$	$\text{N}_2$ / $\text{HNO}_3$
100	2,69	1,67	2,20	2,94	1,48	2,14	2,57	1,74	2,81
200	2,60	1,68	2,22	2,89	1,49	2,17	2,33	1,65	2,52
300	2,13	1,41	1,85	2,53	1,47	1,87	2,07	1,53	2,25
500	1,74	1,19	1,52	2,16	1,25	1,60	1,66	1,22	1,77
600	1,69	1,16	1,49	2,04	1,18	1,50	1,63	1,21	1,75

Del análisis de esta tabla se observa una mejora importante de la sensibilidad cuando se utilizaron los gases como flujo portador respecto al empleo del  $\text{HNO}_3$  (relación siempre  $>1$ ). Así, cuando se inyectaron 200 : l de muestra se obtuvo un incremento mínimo del 50% de la señal (caso del  $^{178}\text{Hf}$ , cuando fue transportado por Ar), siendo la mejora máxima registrada de 3,5 veces la señal aportada por el  $\text{HNO}_3$  (caso del  $^{93}\text{Nb}$ , cuando fue transportado por el aire). Para el Nb, Ta, Zr y Hf el incremento de respuesta fue mayor cuando el portador era aire, mientras que para el W la mejor respuesta se obtuvo con el  $\text{N}_2$ , y con el argón para el B.

Este incremento en las señales cuando se transportó la muestra mediante flujos gaseosos se atribuye a que se incrementa la eficacia del transporte de la muestra, se elimina el factor de dilución por la ausencia del líquido portador y, además, la energía del plasma sólo se emplea en el proceso de ionización de la muestra, al no ser necesarias las etapas de secado y vaporización.

Los flujos portadores aire y  $N_2$  proporcionan mejor señal que el Ar debido a que los gases diatómicos ayudan a aumentar y mejorar los procesos de ionización que tienen lugar en el plasma, ya que presentan mayor conductividad térmica, lo que permite mayor eficacia en la transferencia de energía.

La tabla 5.3.3 muestra la relación calculada entre la señal obtenida cuando se inyectó el máximo volumen de muestra considerado (600 : l) y la proporcionada por volúmenes variables (100 - 600 : l) de dicha muestra, en función del flujo portador ( $HNO_3$ , aire, Ar y  $N_2$ ).

Tabla 5.3.3. Relación entre la señal aportada por el volumen máximo de muestra inyectado y volúmenes variables de la muestra, en función del flujo portador.

	$^{11}B$				$^{93}Nb$				$^{181}Ta$			
	$HNO_3$	Aire	Ar	$N_2$	$HNO_3$	Aire	Ar	$N_2$	$HNO_3$	Aire	Ar	$N_2$
$\frac{V_{max}}{100}$	1,53	1,12	1,07	1,15	1,96	1,18	1,13	1,09	1,71	1,10	1,29	1,20
$\frac{V_{max}}{200}$	1,39	1,07	1,04	1,10	1,73	1,05	1,02	1,03	1,57	1,07	1,14	1,17
$\frac{V_{max}}{300}$	1,23	1,03	1,01	1,01	1,32	1,00	1,00	1,00	1,29	1,00	1,01	1,01
$\frac{V_{max}}{500}$	1,02	1,02	1,00	1,01	1,02	1,00	1,00	1,00	1,01	1,00	1,00	1,01
$\frac{V_{max}}{600}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	$^{90}Zr$				$^{178}Hf$				$^{184}W$			
	$HNO_3$	Aire	Ar	$N_2$	$HNO_3$	Aire	Ar	$N_2$	$HNO_3$	Aire	Ar	$N_2$
$\frac{V_{max}}{100}$	1,64	1,04	1,15	1,11	1,52	1,05	1,21	1,06	1,73	1,11	1,22	1,09
$\frac{V_{max}}{200}$	1,54	1,01	1,08	1,05	1,46	1,03	1,15	1,01	1,48	1,05	1,10	1,05
$\frac{V_{max}}{300}$	1,25	1,00	1,02	1,00	1,25	1,01	1,00	1,00	1,28	1,03	1,02	1,01
$\frac{V_{max}}{500}$	1,03	1,00	1,00	1,00	1,04	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00
$\frac{V_{max}}{600}$	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

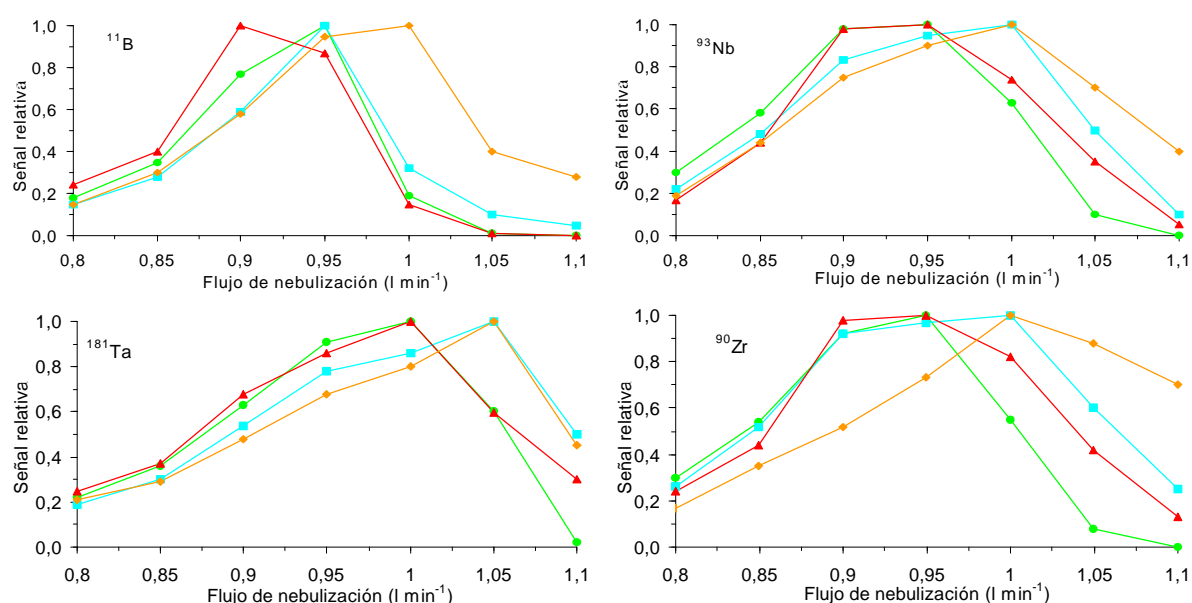
Por lo general, considerando los flujos portadores gaseosos, se obtuvo una relación de aproximadamente 1 a partir de volúmenes de inyección de 200 : l, frente a los 500 : l

necesarios cuando la muestra era transportada por una disolución de  $\text{HNO}_3$ . Por ello, se seleccionó el bucle de muestreo de 200 : l, para el cual la relación de la señal varió entre 1,01-1,17, ya que con volúmenes superiores no se obtuvieron mejoras significativas, siendo mayores los problemas relacionados con la introducción de disoluciones de alta concentración ácida y/o salina.

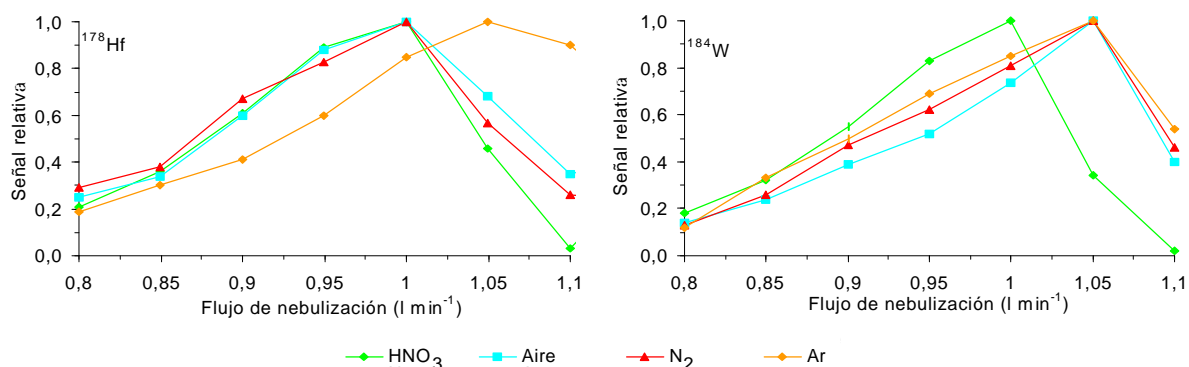
### 5.3.2.2. Estudio de la influencia de los portadores gaseosos sobre las condiciones operatorias del ICP-MS

A continuación se analizó la variación que sufre la señal de los analitos debido a la influencia de los distintos portadores gaseosos sobre las condiciones operatorias del ICP-MS.

En la gráfica 5.3.5 se muestran los resultados obtenidos para cada analito, cuando se realizó el estudio de la variación del flujo de nebulización ( $0,8-1,1 \text{ l min}^{-1}$ ) sobre una disolución que contenía  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf y W en medio  $\text{HNO}_3$  al 0,5%, para cada uno de los portadores ( $\text{HNO}_3$ , aire,  $\text{N}_2$  y Ar) cuando se inyectaron 200 : l de muestra a una velocidad de 60 rpm.



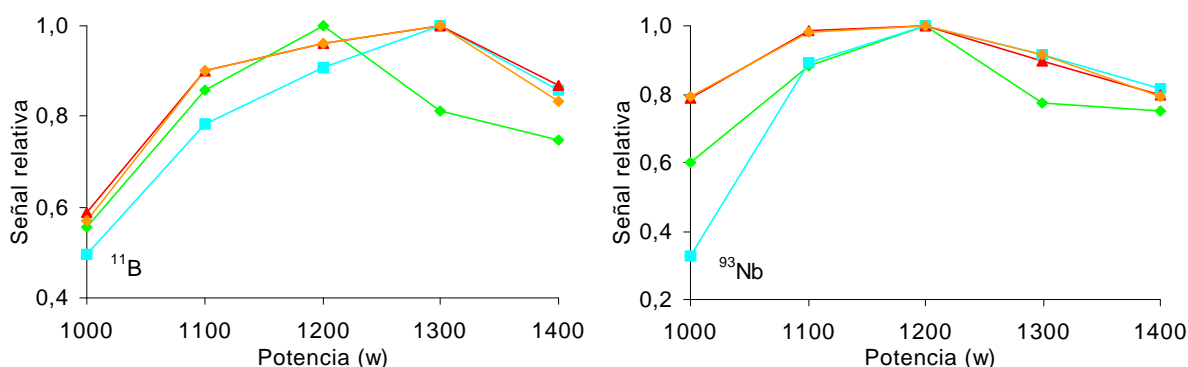
Gráfica 5.3.5. Efecto de la variación del flujo de nebulización sobre cada uno de los analitos estudiados en función de los distintos portadores ( $\text{HNO}_3$ , aire,  $\text{N}_2$  y Ar.)



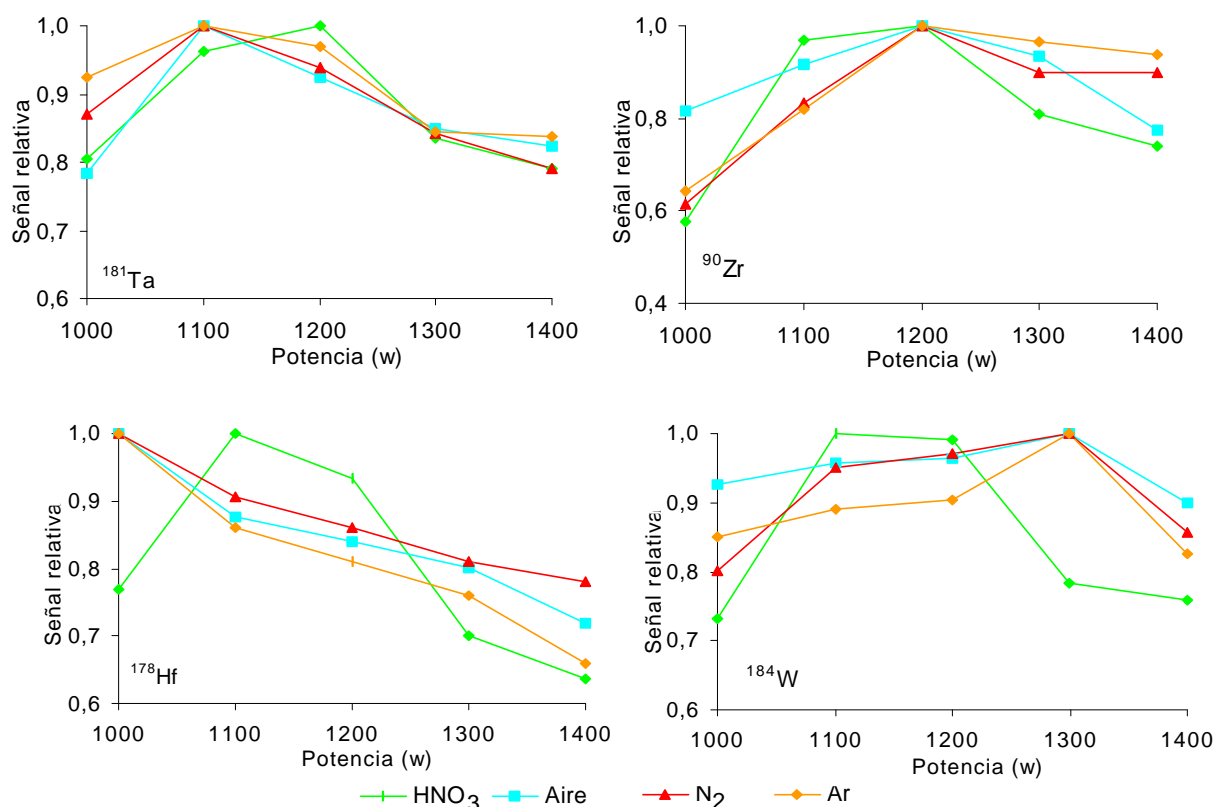
Gráfica 5.3.5 (cont.) Efecto de la variación del flujo de nebulización sobre cada uno de los analitos estudiados en función de los distintos portadores (HNO<sub>3</sub>, aire, N<sub>2</sub> y Ar.)

Se observa que con los flujos portadores gaseosos las mejores respuestas, para la mayoría de los analitos, correspondieron a flujos de nebulización comprendidos entre 1,00 y 1,05 l min<sup>-1</sup>, seleccionándose un valor de 1,00 l min<sup>-1</sup> como óptimo.

La gráfica 5.3.6 muestra el efecto de la potencia sobre la señal de los analitos, cuando se utilizó aire, N<sub>2</sub>, Ar y HNO<sub>3</sub> como flujos portadores. Se inyectaron 200 : l de la disolución anterior a una velocidad de 60 rpm y se varió la potencia de 1000 a 1400 w.



Gráfica 5.3.6. Comparación de la variación de la potencia, para cada uno de los analitos, cuando se utiliza como flujo portador, HNO<sub>3</sub>, Aire, N<sub>2</sub> y Ar.



Gráfica 5.3.6 (cont.) Comparación de la variación de la potencia, para cada uno de los analitos, cuando se utiliza como flujo portador, HNO<sub>3</sub>, Aire, N<sub>2</sub> y Ar.

Los datos registrados muestran que el comportamiento para los flujos gaseosos aire, Ar y N<sub>2</sub> fue idéntico. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se seleccionó, para todos los analitos, 1200 w de potencia, independientemente de cuál fuera el flujo portador gaseoso utilizado.

Una vez seleccionados los parámetros de trabajo óptimo (200 : l, 60 rpm, 1,00 l min<sup>-1</sup> y 1200 w) se llevó a cabo el estudio correspondiente de la influencia de la potencia y del flujo de nebulización sobre la señal del analito cuando la disolución contiene la matriz de hierro. Las conclusiones obtenidas son las mismas que cuando se emplea el sistema de inyección de flujos utilizando HNO<sub>3</sub> como portador, de manera que subiendo la potencia de 1200 a 1300 w y disminuyendo el flujo de nebulización de 1,00 a 0,95 l min<sup>-1</sup>, las señales se igualan.

### 5.3.2.3. Comparación entre las señales registradas cuando se utilizan los distintos portadores ( $\text{HNO}_3$ , aire, $\text{N}_2$ y Ar) utilizando las condiciones de trabajo óptimas.

La figura 5.3.1 muestra la configuración de los picos, para los distintos analitos, cuando se registró la señal aportada por una disolución en medio  $\text{HNO}_3$  (0,5%) que contenía  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de B y  $10 \text{ ng ml}^{-1}$  de Nb, Ta, Zr, Hf y W empleando las condiciones óptimas para su medida, esto es con el FIA se inyectan  $200 \text{ : l}$  de muestra a  $60 \text{ rpm}$  y en el ICP-MS se programan  $1200 \text{ w}$  de potencia y un flujo de nebulización de  $1,00 \text{ l min}^{-1}$ .

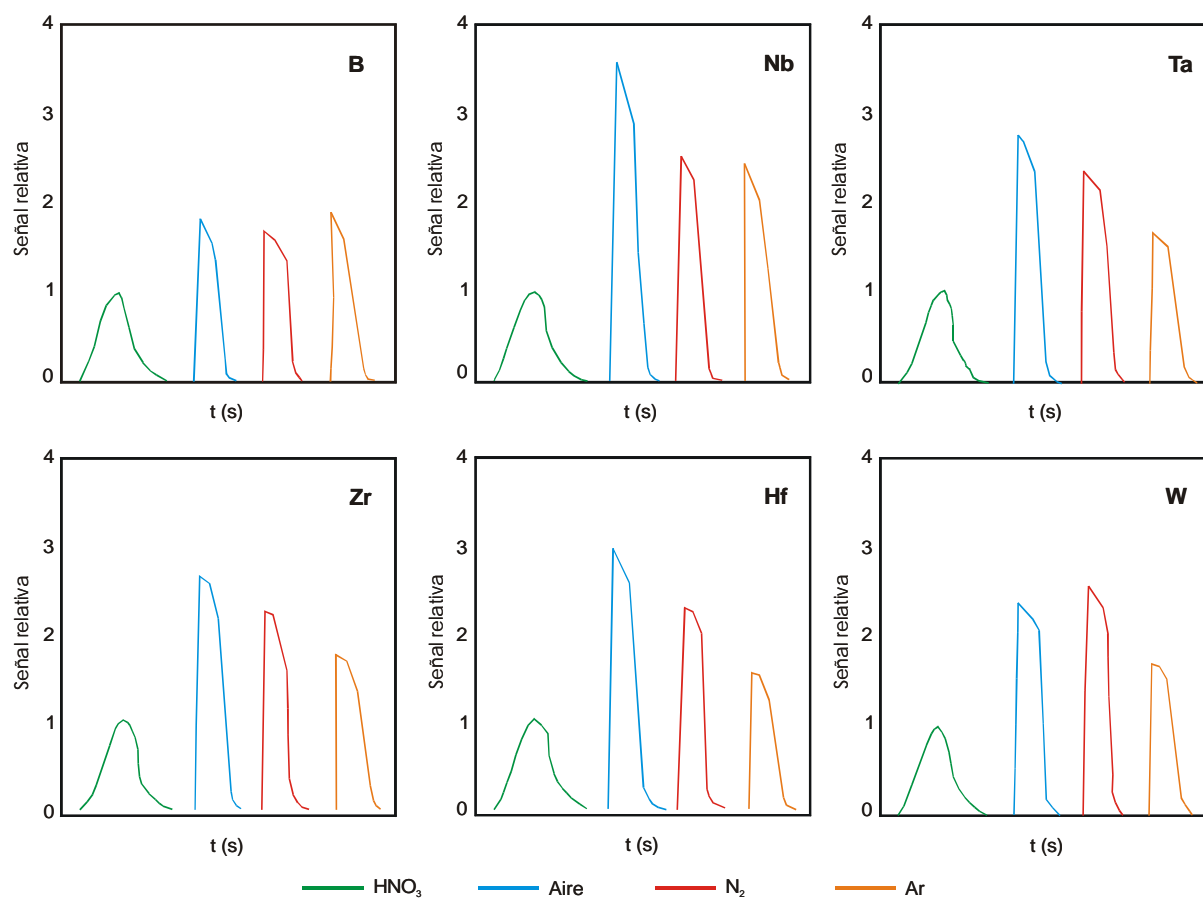


Figura 5.3.1. Comparación de los picos obtenidos, para cada uno de los analitos, cuando se utilizan los distintos flujos portadores ensayados

Como puede observarse, los picos registrados cuando el flujo portador fue gaseoso son estrechos y bastante simétricos. En ellos, normalmente no se observa la cola de la derecha que caracteriza a los picos que se registraron cuando el flujo portador utilizado fue un líquido ( $\text{HNO}_3$ , 0,5%).



Entre los picos registrados con los flujos gaseosos se observa que todos son similares, presentando aproximadamente la misma anchura en línea base y a media altura.

De la observación de los picos se comprueba que el flujo portador que mayor sensibilidad proporcionó es el aire, seguido del  $N_2$ , Ar y finalmente del  $HNO_3$ .

#### 5.3.2.4. Optimización del sistema de FI-ICP-MS para un flujo segmentado

Después de seleccionados los parámetros de trabajo para los flujos portadores gaseosos, se procedió a la optimización del sistema de FI utilizando un flujo de transporte de muestra segmentado; esto es, la disolución se aspira dentro de un tubo donde al mismo tiempo se van introduciendo burbujas de gas. En este caso, se dispuso de tres pares gas-líquido: Ar- $HNO_3$ ,  $N_2$ - $HNO_3$  y aire- $HNO_3$ . De los resultados obtenidos en el apartado 5.3.2.1, se concluyó que el sistema donde se encuentra implicado el aire proporciona mayor sensibilidad para el mayor número de los analitos estudiados, por lo cual fue éste el seleccionado.

Se comprobó que los parámetros operativos del par aire- $HNO_3$  coinciden con los seleccionados cuando el flujo portador era el aire. En el sistema de FI se han utilizado tubos de transporte de muestra de 30 cm de longitud y 1,14 mm de diámetro interno y un bucle de muestreo de 200  $\mu$ l; y en el ICP-MS se han seleccionado 1200 W de potencia y 1,0 l min<sup>-1</sup> de flujo de nebulización.

Inicialmente, con el diseño indicado en el apartado 5.3.2 se observó la necesidad de variar el tamaño de la burbuja, por lo que los tubos empleados en la generación del flujo segmentado fueron controlados por dos bombas peristálticas independientes, de manera que variando las velocidades de dichas bombas se consiguió tener distintos tamaños de segmentos. La figura 5.3.2 compara las señales relativas de los analitos cuando se han utilizado las siguientes relaciones relativas al tamaño de segmento entre el  $HNO_3$ -aire: 1:0 (sólo  $HNO_3$ ), 3:1, 1:1, 1:3 y 0:1 (sólo aire).

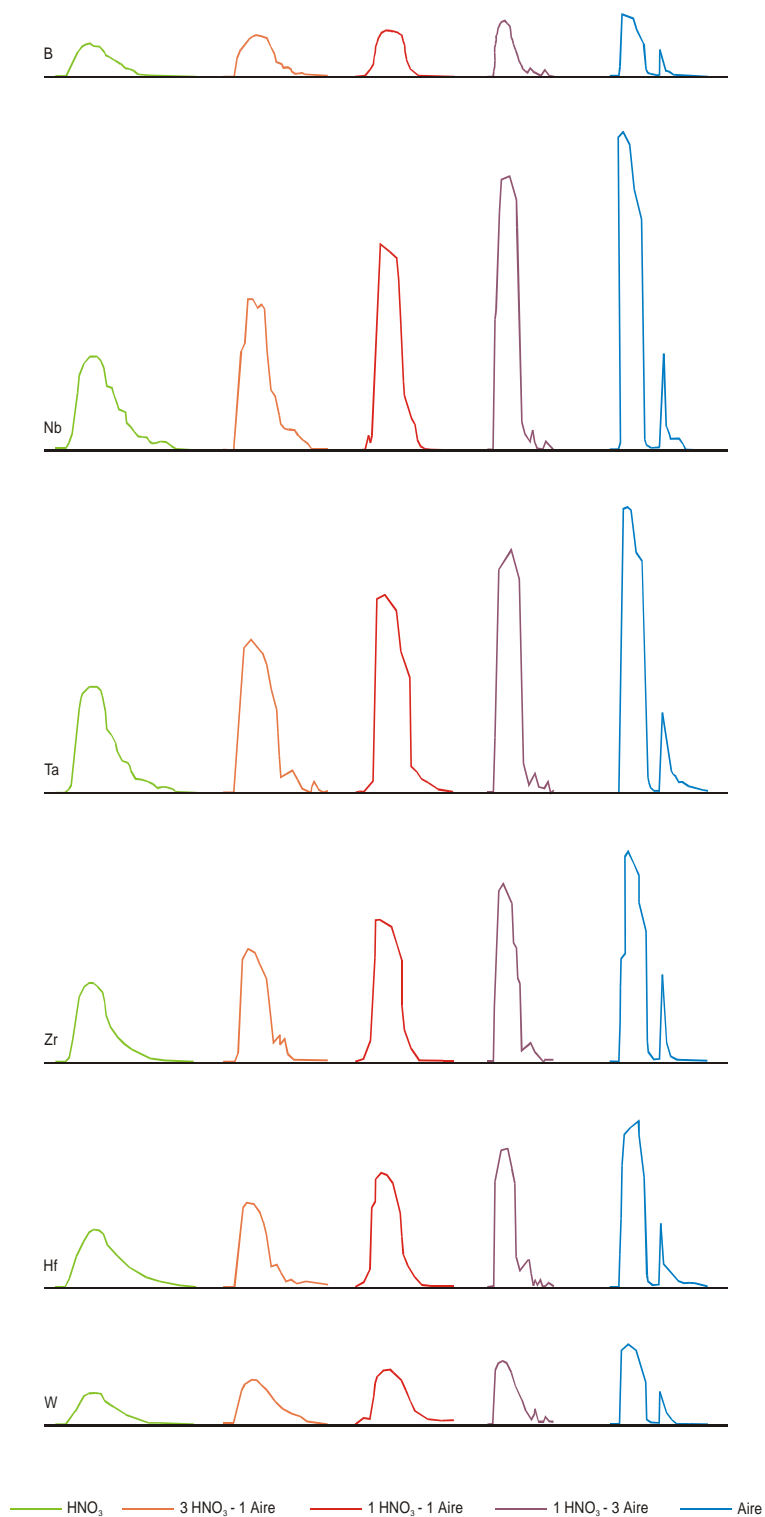


Figura 5.3.2. Comparación de las señales de los distintos analitos cuando se emplean como flujos portadores  $\text{HNO}_3$ , aire o distintas proporciones de  $\text{HNO}_3$ -aire.

Cuando el flujo segmentado correspondió a una relación 3 HNO<sub>3</sub> : 1 aire, se observa que el perfil de la señal es muy semejante al obtenido cuando se utilizó el HNO<sub>3</sub>. A medida que aumentó la proporción de aire y disminuyó el contenido de HNO<sub>3</sub>, se configura un pico más alto y estrecho con un perfil de salida similar al registrado cuando el flujo portador fue sólo aire.

Si se compara el pico obtenido con una relación 1 HNO<sub>3</sub> : 3 aire y el de aire, se observa que la única diferencia es que con el último se obtuvo un segundo pico cuando fluye el ácido nítrico que limpia los tubos para la siguiente medida, debido al arrastre de la lámina de muestra que queda adherida a los tubos de transporte.

Del conjunto de señales registradas se observa que la mejor relación HNO<sub>3</sub> : aire fue aquélla que presentó la mayor proporción de aire (1 HNO<sub>3</sub> : 3 aire), debido a que la sensibilidad obtenida fue prácticamente igual a la del aire y, además disminuyeron drásticamente los efectos de memoria. El diseño que logra esta relación de flujos consiste en que una de las bombas peristálticas (la que transporta el HNO<sub>3</sub>) rote a la mínima velocidad posible (20 rpm), impulsando el portador líquido por un tubo peristáltico de 1,14 mm de diámetro interno, y la otra bomba, que transporta aire, ha de moverse a una velocidad de 50 rpm, transportando el flujo portador por un tubo peristáltico de 1,84 mm de diámetro interno. Ambos flujos confluyen en una T de 1 mm de diámetro interno, a partir de donde se origina el flujo segmentado que se desplaza por un tubo de 1,14 mm de diámetro interno y 30 cm de longitud.

En la tabla 5.3.4 se muestra la comparación de la relación entre las señales registradas con el sistema de NC y con el sistema de FI, en altura de pico, cuando se inyectaron 200 : l de muestra empleando como flujos portadores mezcla HNO<sub>3</sub>-aire con relación 1:3 y aire.

---

Tabla 5.3.4. Comparación de las relaciones obtenidas entre las señales registradas con los sistemas de NC y de FI para los analitos cuando se emplean los flujos HNO<sub>3</sub>-aire (1:3) y aire.

Analitos	HNO <sub>3</sub> -aire	aire
B	0,81	0,79
Nb	0,56	0,50
Ta	0,61	0,59
Zr	0,65	0,60
Hf	0,55	0,50
W	0,68	0,65

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en la tabla 5.3.1 (Coeficientes de dispersión) cuando se inyectan 200 : l de muestra, se observa que a medida que se reduce el factor de dilución, al sustituirlo por un medio gaseoso, se reduce la relación entre las señales aportadas con el sistema NC y el FIA, igualándose a la obtenida para el aire. Por tanto, el flujo segmentado aporta las ventajas de la utilización de un flujo gaseoso (mantenimiento de la sensibilidad) y las de un flujo líquido (disminuyendo considerablemente los efectos de memoria).

### 5.3.3. Establecimiento de los distintos programas para el FIA

La monitorización de los picos permite la selección de los programas más idóneos para el sistema de FIA, cuya selección más simple se basa en tres etapas: llenado del bucle, inyección de la muestra y lavado de los tubos de transporte.

#### 5.3.3.1. Establecimiento del programa de FIA cuando se emplean los distintos flujos portadores

La tabla 5.3.5 muestra el programa utilizado cuando se determinó B, Nb, Ta, Zr, Hf y W en presencia de la matriz de hierro; B después de la separación de la matriz mediante extracción con el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$ ; B, Zr, y Hf después de la separación de la matriz mediante el sistema de electrolisis con cátodo de mercurio cuando se utilizó la minicélula electrolítica; y Nb, Ta, Zr, Hf y W retenidos en la resina de cambio iónico Dowex1x8-100 cuando se utilizó la minicolumna. En todos los casos el flujo portador utilizado fue  $\text{HNO}_3$  0,5%.

Tabla 5.3.5. Programa del sistema de FI empleado cuando se utiliza  $\text{HNO}_3$  como flujo portador.

Etapas	Lectura	Tiempo (s)	Bomba 1 (rpm)	Bomba 2 (rpm)	Válvula Inyección	Proceso
1	No	20	60	100	1	Llenado del bucle de muestra
2	Si	15	60	0	2	Inyección de la muestra
3	No	35	80	0	1	Lavado

Cuando el flujo portador es el gaseoso se ha utilizado el programa de la tabla 5.3.6.

Tabla 5.3.6. Programa del sistema de FI empleado cuando el flujo portador es gaseoso.

Etapas	Lectura	Tiempo (s)	Bomba 1 (rpm)	Bomba 2 (rpm)	Válvula inyección	Válvula manual	Proceso
1	No	20	60	100	1	1	Llenado del bucle de muestra
2	Si	15	60	0	2	1	Inyección de la muestra
3	No	1	0	0	2	2	Indicación del cambio de Vm
4	No	20	60	0	2	2	Lavado del bucle
5	No	1	0	0	1	1	Indicación del cambio de Vm
6	No	20	80	0	1	1	Eliminación del HNO <sub>3</sub>

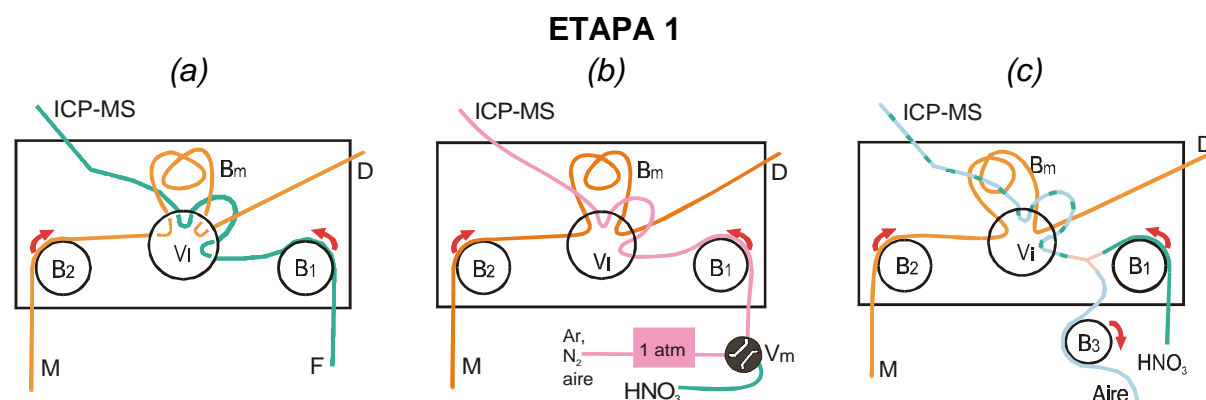
Las diferencias comienzan en la etapa 3. Las etapas 3 y 5 sólo se programan como indicativos para el cambio de posición de la válvula manual. Las etapas 4 y 6 se utilizan como pasos de limpieza y acondicionamiento del sistema para la nueva medida. En la etapa 4 se programan 20 s para llevar a cabo la limpieza del bucle de muestreo y los tubos de transporte hasta el ICP-MS, ya que las paredes de los tubos se quedan contaminadas de la disolución problema al ser un arrastre gaseoso. La etapa 6 se programa para eliminar el HNO<sub>3</sub> y secar los tubos con el fin de conseguir las condiciones iniciales para la siguiente inyección.

Cuando el flujo portador fue el segmentado, se utilizó el programa mostrado en la tabla 5.3.7. En este caso se utilizó una tercera bomba peristáltica (B<sub>3</sub>), externa al sistema FIA, que permite la formación de los segmentos dentro del flujo portador.

Tabla 5.3.7. Programa del sistema de FI empleado cuando el flujo portador es segmentado

Etapas	Lectura	Tiempo (s)	Bomba 1 (rpm)	Bomba 2 (rpm)	Bomba 3 (rpm)	Válvula inyección	Proceso
1	No	20	20	100	50	1	Llenado del bucle de muestra
2	Si	15	20	0	50	2	Inyección de la muestra
3	No	15	20	0	50	2	Lavado
4	No	20	60	0	0	2	Lavado con HNO <sub>3</sub> 0,5%

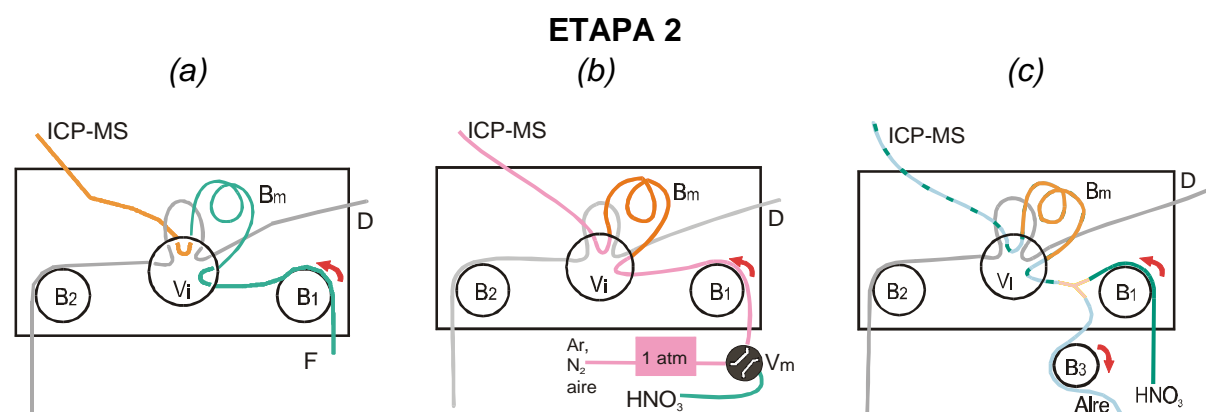
En la figura 5.3.3 se muestra un esquema de las tres etapas principales de operación. En la figura (a) se muestra el sistema empleado cuando el flujo fue el  $\text{HNO}_3$  0,5%; en (b), cuando los flujos fueron Ar,  $\text{N}_2$  y aire, indistintamente; y en (c), cuando se empleó el flujo segmentado (1  $\text{HNO}_3$  : 3 aire).



Durante 20 s, la bomba peristáltica  $B_2$ , en (a), (b) y (c), rota a 100 rpm tomando la muestra M y llenando el bucle de muestreo ( $B_m$ ) y conduciendo al desagüe (D) la disolución sobrante.

En este mismo tiempo, la bomba peristáltica  $B_1$ , en (a) y (b), rota a 60 rpm transportando el  $\text{HNO}_3$  0,5% por F o el gas portador (Ar,  $\text{N}_2$  o aire) por la llave ( $V_m$ ), hacia el nebulizador del ICP-MS. Los gases necesitan ser acondicionados. El Ar y  $\text{N}_2$  atraviesan el dispositivo descrito en el apartado 5.3.2 para igualar su presión a la atmosférica y el aire atraviesa un filtro de carbono para eliminar las posibles partículas.

En (c), la bomba  $B_1$  que transporta  $\text{HNO}_3$  y la  $B_3$  que transporta aire rotan a distinta velocidad (20 y 50 rpm, respectivamente) confluyendo en una T, donde se origina el flujo segmentado que se dirige hacia el ICP-MS.

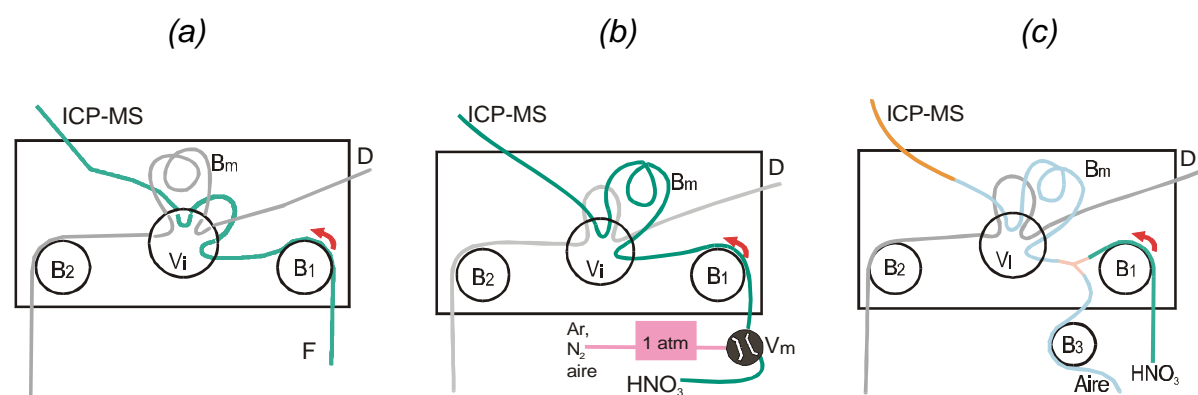


Transcurridos los 20 s, la válvula  $V_i$  pasa a la posición de inyección de muestra y la bomba  $B_2$  se para.

Durante los siguientes 15 s, el flujo portador empuja la muestra hasta el ICP para su medida, mediante la bomba  $B_1$  para (a) y (b) o las bombas  $B_1$  y  $B_3$  para (c).

Figura 5.3.3. Esquema de funcionamiento del sistema de FI cuando se emplea como flujo portador (a)  $\text{HNO}_3$  (b) Ar,  $\text{N}_2$  o aire (c) mezcla 1  $\text{HNO}_3$  : 3 aire.

## ETAPA 3 y sucesivas



(a) Gira la válvula de inyección  $V_i$ .

El  $HNO_3$  sigue fluyendo durante 35 s, con el fin de acondicionar el sistema FIA-ICP-MS para la siguiente medida.

(b) Cuando la bomba  $B_1$  se para (1 s) se cambia la válvula  $V_m$  a la posición de entrada de  $HNO_3$  0,5%, con el fin de limpiar los tubos de transporte de muestra.

A continuación, cuando se paran las bombas peristálticas, se cambia la válvula ( $V_m$ ) a la posición de entrada de gas, de manera que fluye por los tubos de transporte, secándolos y acondicionando el sistema FIA para la siguiente medida.

(c) Después de que la disolución problema entra en el ICP-MS la bomba  $B_3$  se para y la  $B_1$  bombea  $HNO_3$ , a una velocidad de 80 rpm, por los tubos de transporte acondicionando el sistema para una nueva medida.

Figura 5.3.3 (cont.) Esquema de funcionamiento del sistema de FI cuando se emplea como flujo portador (a)  $HNO_3$  (b)  $Ar$ ,  $N_2$  o aire (c) mezcla 1  $HNO_3$  : 3 aire.

### 5.3.3.2. Establecimiento del programa de FIA cuando se aplica *on-line* el procedimiento desarrollado para la separación de la matriz de hierro mediante electrolisis con cátodo de mercurio

El programa para el sistema FIA empleado cuando se aplicó *on-line* el procedimiento desarrollado para la separación de la matriz de hierro mediante electrolisis con cátodo de mercurio es el mostrado en la tabla 5.3.8.

Tabla 5.3.8. Programa del sistema de FI empleado cuando se utiliza *on-line* la microcélula electrolítica.

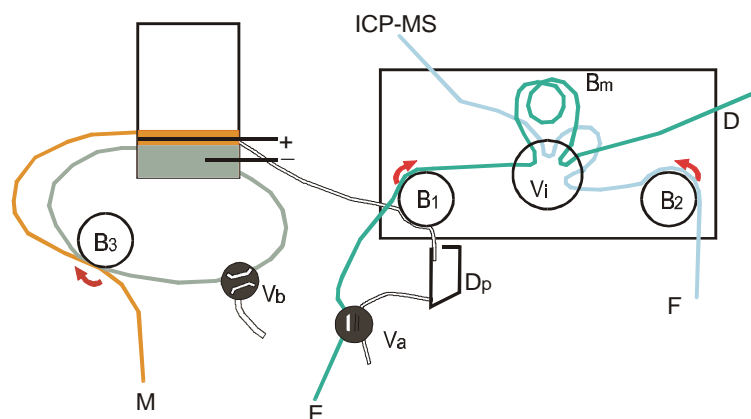
Etapas	Repite	Lectura	Tiempo (s)		B <sub>1</sub> (rpm)	B <sub>2</sub> (rpm)	B <sub>3</sub> (rpm)	Posición válvula			Proceso
								i	a	b	
1	5*	No	180	90	100	60	50	1	1	1	Carga muestra en célula
2				90				2			
3	-	No	30		-120	60	50	1	2	1	Descarga muestra al depósito (D)
4	3**	No	15		70	60	50	1	2	1	Carga bucle de muestra
5		Si	35		0	60	50	2	2	1	Empuje muestra al ICP-MS
6	-	No	25		0	60	50	1	1	1	Limpieza de célula (HNO <sub>3</sub> )
7	-	No	10		-120	60	50	1	1	1	Limpieza depósito (HNO <sub>3</sub> )
8	-	No	20		120	60	50	1	2	1	Eliminación del HNO <sub>3</sub>
<p>* Las etapas 1 y 2 son exactamente iguales, se programan en dos tiempos porque el software del sistema FIA no permite selecciones de tiempo superiores a 99 s. Estas etapas pueden ser reprogramadas de manera que durante los 180 s se realice la medida de las muestras patrón para la cuantificación de los analitos en los problemas.</p> <p>** Las etapas 4 y 5 se repiten un total de 3 veces para obtener las réplicas de las muestras analizadas.</p>											

Cuando se realizó el acoplamiento de la microcélula electrolítica con el sistema de FI, la programación de la medida de la muestra (etapas 4 y 5) fue muy semejante a la empleada en un sistema básico. Las diferencias más importantes se encuentran en las etapas 1 y 2, durante las cuales se realizó la separación del hierro, y en la etapa 3, que es el momento en el que se descarga la célula electrolítica. Las etapas 6, 7 y 8 se programan para la limpieza de la célula electrolítica y los tubos de transporte.

La figura 5.3.4 muestra un esquema representativo de las etapas programadas para la medida de los analitos.



## ETAPAS 1 Y 2



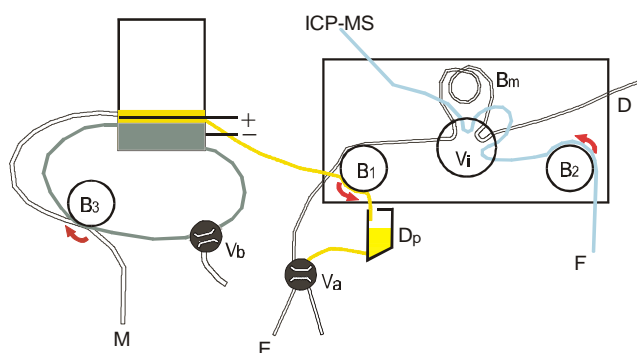
Por M entra la disolución problema en la célula microelectrolítica, mediante la bomba peristáltica  $B_3$ , que está en movimiento constante (50 rpm) para promover la recirculación del mercurio, con el fin de impedir la formación de una capa de amalgama en su superficie que ralentice la separación del hierro.

La válvula externa manual ( $V_b$ ), se utiliza para extraer de la célula microelectrolítica el mercurio, cuando se necesita llevar a cabo su limpieza (. cada 10 electrolisis)<sup>1</sup>.

La bomba peristáltica del sistema de FI ( $B_1$ ) permite la entrada por E, a través de la válvula  $V_a$ , de  $\text{HNO}_3$  para la limpieza del bucle de muestra ( $B_m$ ) o de los patrones de calibración, y la entrada de aire en la célula microelectrolítica, manteniendo al electrolito en agitación constante. La bomba peristáltica  $B_2$  introduce, a través de F, el  $\text{HNO}_3$  portador hasta el ICP-MS.

La válvula de inyección ( $V_i$ ) se encuentra en la posición de carga de muestra (posición 1).

## ETAPA 3



Se cambia la posición de la válvula  $V_a$  y mediante  $B_1$  (que gira a 120 rpm, en sentido contrario al de la etapa anterior) se vierte la muestra electrolizada al depósito  $D_p$ . Por F sigue entrando  $\text{HNO}_3$ , hasta el ICP-MS.

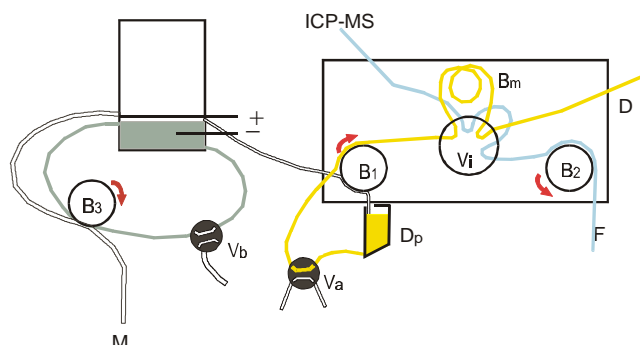
Figura 5.3.4. Esquema de funcionamiento del sistema de FI cuando se acopla *on-line* con la microcélula electrolítica.

<sup>1</sup> Limpieza del mercurio

1. Se lava, varias veces, con agua destilada, para la eliminación del medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), mediante agitación enérgica.
2. Utilizando un sistema de succión, se filtra el mercurio por un embudo de vidrio tipo Buchner con un plato poroso de grado 1.
3. Se repite el proceso de filtración utilizando un plato poroso de grado 2.
4. Por último, se repite el proceso, utilizando un plato de grado 3.

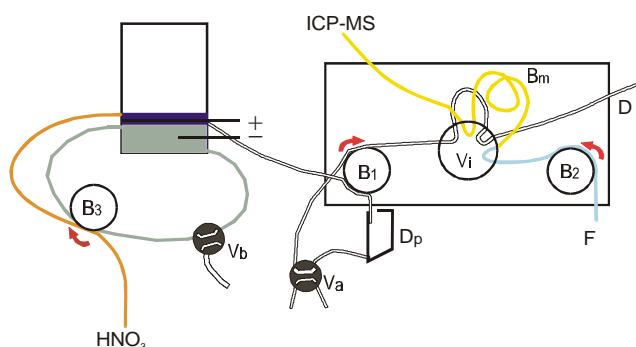
El mercurio limpio se utiliza en un nuevo proceso electrolítico y la amalgama se puede tratar para la recuperación del mercurio, mediante destilación.

## ETAPA 4



La bomba  $B_1$  cambia nuevamente su sentido de rotación para cargar el bucle de muestra ( $B_m$ ) a 70 rpm con la disolución electrolizada. Por F continúa entrando  $\text{HNO}_3$  hasta el ICP-MS.

## ETAPA 5



$V_i$  cambia de posición y el flujo portador, que entra por F, conduce la disolución desde  $B_m$  hasta el ICP-MS.

Las etapas 4 y 5 se repiten 3 veces (limitación impuesta por el volumen de disolución electrolizada, 3 ml).

Una vez realizadas las medidas se introduce  $\text{HNO}_3$  0,5% mediante la bomba  $B_3$ , para acondicionar la célula electrolítica y el resto del sistema, para una nueva medida.

Figura 5.3.4 (cont.) Esquema de funcionamiento del sistema de FI cuando se acopla *on-line* con la microcélula electrolítica.

### 5.3.3.3. Establecimiento del programa de FIA cuando se aplica *on-line* el procedimiento desarrollado para la separación de los analitos mediante cambio iónico con la resina Dowex 1x8-100

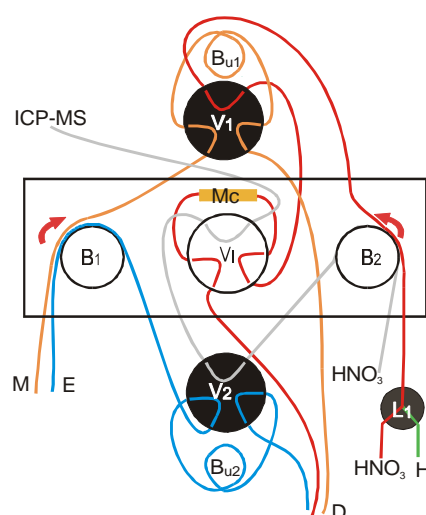
El programa de FIA empleado cuando se aplicó *on line* el procedimiento desarrollado para la separación de los analitos mediante cambio iónico con la resina Dowex 1x8-100 es el mostrado en la tabla 5.3.9.

Tabla 5.3.9. Programa del sistema de FI empleado cuando se utiliza *on-line* la microcolumna de cambio iónico.

Etapas	Lectura	Tiempo (s)	Bomba 1 (rpm)	Bomba 2 (rpm)	Posición válvulas				Proceso
					V1	V2	Vi	V3	
1	No	20	100	40	1	1	1	1	Acondicionamiento columna y carga de los bucles con la muestra y el eluyente
2	No	15	0	40	1	1	1	2	Equilibrado de la columna
3	No	20	0	20	2	1	1	2	Proceso de cambio iónico
4	Si	35	0	60	2	2	2	2	Elución de los analitos
5	No	20	0	40	1	1	1	1	Acondicionamiento para nueva medida

Las diferencias más importantes respecto al programa utilizado cuando se realizó la medida de la muestra obtenida mediante el sistema *off-line* radican en que no sólo se carga la muestra y se mide, sino que se tienen que llevar a cabo los procesos de equilibrado y acondicionamiento de la columna, así como las etapas de retención y elución de los analitos.

La figura 5.3.5 muestra un esquema representativo de las etapas programadas para la medida de los analitos.

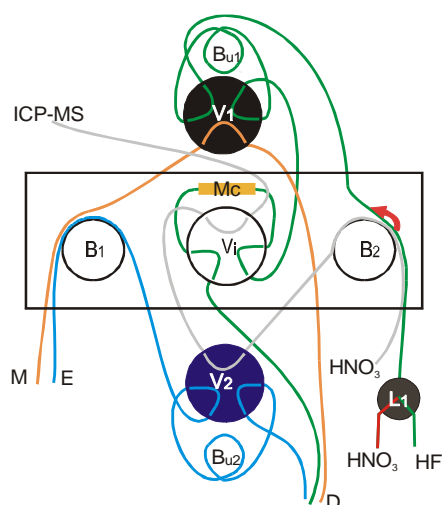


### ETAPA 1

La muestra problema (M) entra mediante la bomba peristáltica B<sub>1</sub>, que se mueve a 100 rpm, cargando el bucle de muestreo B<sub>u1</sub>. Mediante esta misma bomba (B<sub>1</sub>), entra la disolución eluyente (E) cargando el bucle de muestreo B<sub>u2</sub>. En ambos casos el exceso de muestra se conduce al desagüe (D).

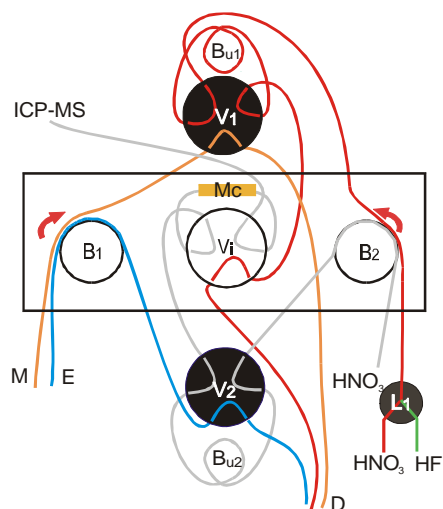
La bomba B<sub>2</sub> se mueve a 40 rpm y durante los 20 s programados transporta una disolución de HNO<sub>3</sub> 3M, cuya función es acondicionar la microcolumna (Mc). La disolución portadora de HNO<sub>3</sub> (0,5%) entra mediante B<sub>2</sub> hasta el inyector del ICP-MS.

Figura 5.3.5. Esquema de funcionamiento del sistema de FI cuando se acopla *on-line* con la microcolumna de cambio iónico.

**ETAPA 2-3**

Se para la bomba B<sub>1</sub> y se gira la llave de dos vías L<sub>1</sub> para permitir la entrada de HF, con el fin de equilibrar Mc. Se gira la válvula V<sub>1</sub> para que la misma disolución de HF transporte, mediante B<sub>2</sub>, la disolución problema contenida en el bucle de muestreo B<sub>u1</sub> hasta Mc, donde se van a quedar retenidos los analitos.

La bomba B<sub>2</sub> continua transportando el flujo portador (HNO<sub>3</sub> 0,5%) hasta el inyector del ICP-MS.

**ETAPA 4**

Una vez retenidos los analitos en Mc, gira la válvula V<sub>2</sub> y la válvula de inyección del FIA (V<sub>i</sub>), de forma que la disolución eluyente sea empujada por el HNO<sub>3</sub> portador y entre en contracorriente en Mc, eluyendo los analitos retenidos y transportándolos al ICP-MS. En este caso, B<sub>2</sub> gira a 60 rpm.

Finalizada la medida se procede, en la etapa 5, a acondicionar la columna para una nueva medida, por ello las válvulas V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>i</sub> y L<sub>1</sub> se colocan en la posición 1.

Este sistema permite que la adsorción y elución de los analitos se pueda realizar sucesivamente sin que varíen las propiedades de la resina.

Figura 5.3.5 (cont.) Esquema de funcionamiento del sistema de FI cuando se acopla on-line con la microcolumna de cambio iónico

## 5.4. OPTIMIZACIÓN DE LOS PARÁMETROS DEL SISTEMA DE ABLACIÓN POR CHISPA

La muestra, que actúa como cátodo, preparada como se describe en el apartado 4.3.1, se situó en la cámara de ablación. Para su colocación se debe de considerar que la distancia entre la muestra y el extremo del contra-electrodo tiene que ser igual a 3 mm, de tal manera que se impida al mismo tiempo el paso de aire, con el fin de no distorsionar el plasma.

Para llevar a cabo el acoplamiento entre el sistema de ablación por chispa y el ICP-MS se deben de llevar a cabo algunas modificaciones en los equipos. En el ICP-MS se elimina la cámara de nebulización de manera que el material erosionado se transporte directamente, mediante un tubo de Tygon, desde la cámara de ablación al interior del tubo inyector de la antorcha del ICP.

#### **5.4.1. Cantidad de muestra erosionada. Selección de los parámetros operatorios (voltaje, frecuencia de repetición y resistencia)**

El primer parámetro que se debe optimizar es la cantidad de material que alcanza el plasma cuando tiene lugar la secuencia de muestreo. Es importante considerar que cualquiera que sean los parámetros operatorios, la energía del plasma es sólo suficiente para disociar e ionizar una cantidad finita de materia, sin perturbar el equilibrio. Si esta cantidad excede a la máxima tolerada o las partículas son demasiado grandes, el material atraviesa el plasma sin disociarse y se deposita en el orificio de los conos, bloqueándolos y provocando la consiguiente pérdida de sensibilidad. Por tanto, para obtener una muestra representativa se necesita controlar, mediante los parámetros operacionales del sistema de ablación por chispa, la cantidad de partículas generadas y su tamaño, al tiempo que mantener constante la generación del aerosol durante el tiempo en que se realizan las medidas.

Las condiciones de la descarga eléctrica en el sistema de ablación por chispa vienen definidas por 3 parámetros: resistencia (R), voltaje (V) y frecuencia de repetición (Hz). La descarga eléctrica es más enérgica a medida que aumenta el voltaje y la frecuencia de repetición, y decrece la resistencia. El tamaño de partícula aumenta con el voltaje, pero no así con la frecuencia de repetición, cuyo aumento a lo que da lugar es a un mayor número de partículas.

La eficiencia del proceso de ablación se ha verificado recogiendo las partículas que se originan sobre un filtro de teflón, con un diámetro de poro de 0,2  $\mu$ m, colocado a la salida de la cámara de chispeo.

Para seleccionar las condiciones de trabajo óptimas se han llevado a cabo ensayos univariantes entre los valores que se pueden programar para las tres variables del sistema de ablación por chispa: voltaje (400, 500 y 600 V), frecuencia de repetición (100, 200, 300 y 400 Hz) y resistencia (0 y 2,2 S), utilizando una muestra en forma de disco de acero no aleado (BCS 459/1, [Fe] >99%) y recogiendo la muestra originada.

La eficiencia de retención del filtro se verificó haciendo llegar el Ar de arrastre que atraviesa el filtro al ICP-MS y midiendo el isótopo  $^{58}\text{Fe}$  (abundancia relativa del 0,33%), para así determinar la posible cantidad de muestra no retenida en el filtro. La muestra recogida en el filtro de teflón, originada por secuencias de ablación de 3 min, utilizando distintas condiciones de chispeo, se disolvió con 2 ml de una mezcla  $\text{HNO}_3\text{:HCl}$  (1:3), calentando hasta la completa disolución de las partículas de Fe. Después de diluir a 25 ml con  $\text{H}_2\text{O}$ , se midió el contenido en Fe mediante AAS-llama. La correlación de las medidas efectuadas indicaron que el filtro presenta una eficacia de retención superior al 95%.

De todos los ensayos realizados para la ablación de la muestra, los valores más reproducibles se obtuvieron con un voltaje de 500 V, una frecuencia de repetición de 400 Hz, y una resistencia de 2,2 S. Valores de voltaje inferiores a 500 V producen una descarga muy débil, dependiendo su eficiencia de la dureza del acero. Con condiciones más fuertes (máximo voltaje y mínima resistencia) se observó una mayor dispersión en la cantidad de muestra recogida.

Con las condiciones seleccionadas la cantidad de muestra erosionada fue de  $75 \pm 5$  : g min<sup>-1</sup>.

Esta cantidad de aerosol sólido se ha comparado con la originada durante un proceso de nebulización continua de una disolución de Fe al 0,1% (m/v).

Cuando se nebuliza una disolución de Fe al 0,1% (m/v), si se considera que la eficacia del nebulizador es del 1% y el flujo de arrastre de muestra de 1 ml min<sup>-1</sup>, la cantidad de hierro que llega al plasma es de 10 : g min<sup>-1</sup>, aproximadamente; cantidad muy inferior a la originada en el proceso de ablación.

Por otra parte, hay que tener en cuenta que las partículas obtenidas en el proceso de ablación no son de un único tamaño. El análisis microscópico de las obtenidas mediante las condiciones seleccionadas denota la presencia de partículas irregulares entre 1 y 3 : m (aunque se observan algunas de hasta 10 : m), partículas esféricas con un diámetro <1 : m, y agregados de partículas esféricas de varios micrómetros que se pueden formar por la refusión del material. La figura 5.4.1 muestra algunas de las partículas obtenidas en la ablación de la muestra de acero BCS 459/1.

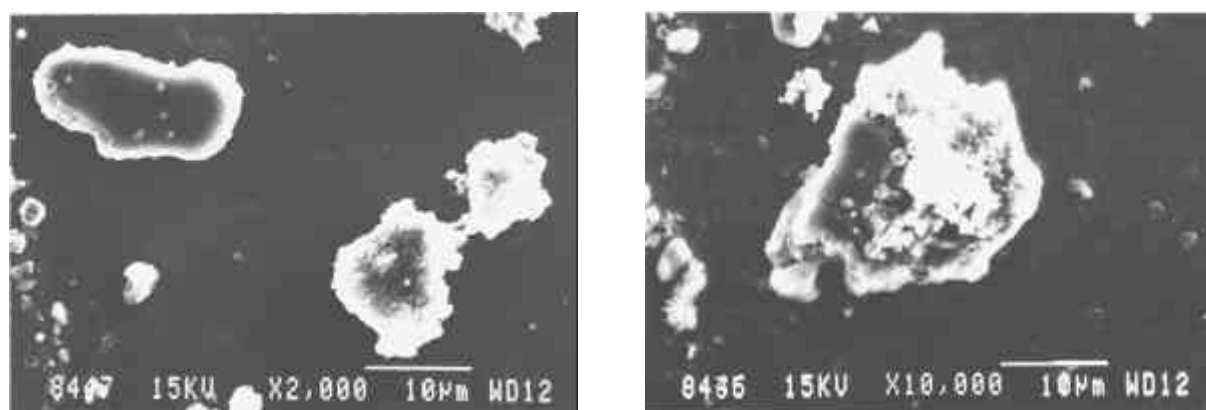


Figura 5.4.1. Partículas recogidas de la muestra BCS 459/1.

La cantidad relativa de estas partículas depende no sólo de la matriz sino de los parámetros de la ablación. Para compensar estos factores es muy importante que las muestras de calibración y las muestras de ensayo sean lo más similares posible.

#### **5.4.2. Instalación de un ciclón entre el sistema de ablación por chispa y el ICP-MS para regular el tamaño de partícula y la cantidad de muestra**

Con el fin de disminuir la cantidad de muestra que llega al plasma, tratando de equipararla con la originada en un proceso de nebulización continua, al tiempo que evitar la entrada de partículas demasiado grandes, se ha procedido a la inserción de un ciclón entre la cámara de ablación y antorcha del ICP-MS. En la figura 5.4.2 se muestran las dimensiones del ciclón y un esquema del acoplamiento realizado entre los dos equipos.

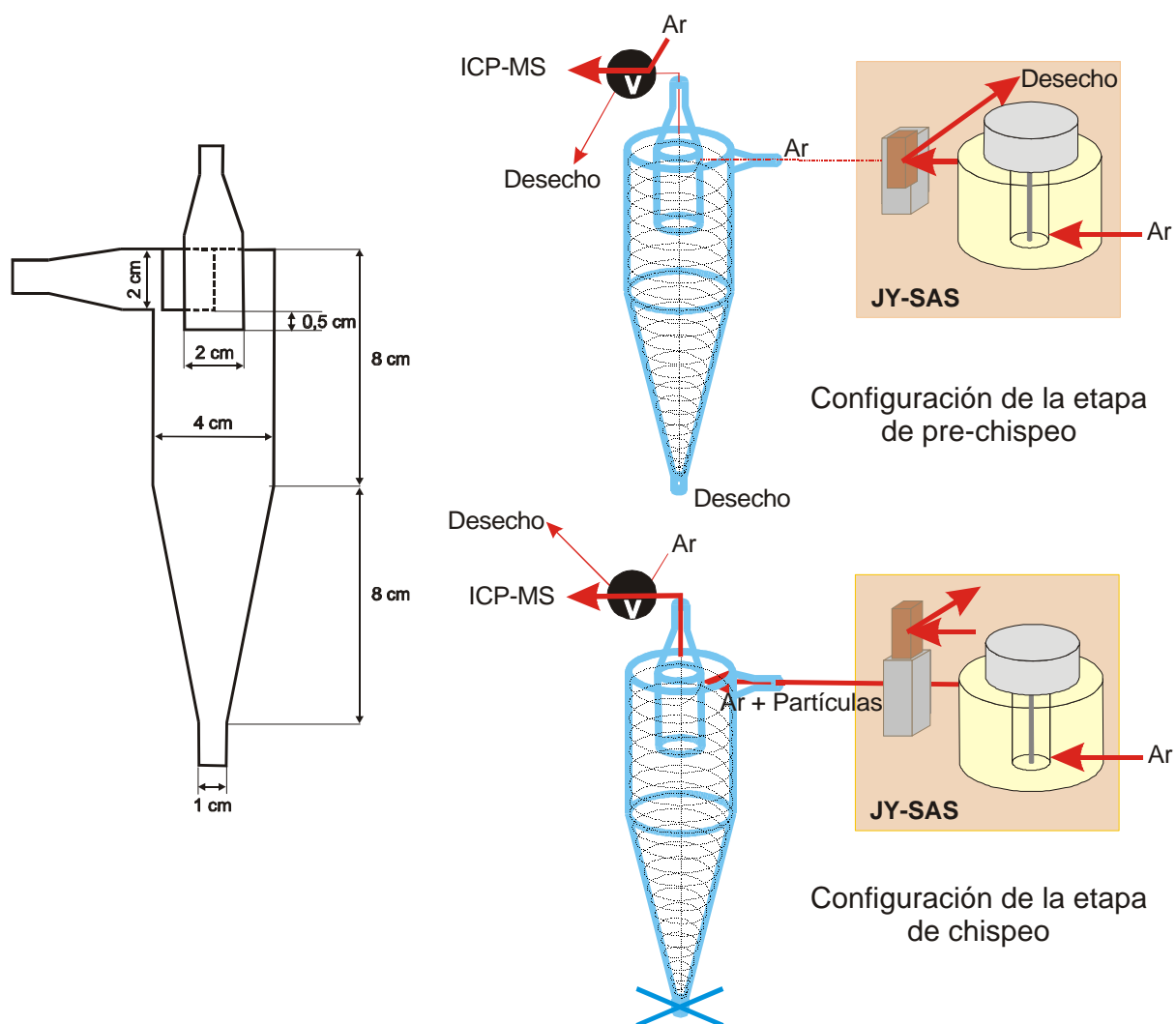


Figura 5.4.2. Dimensiones del ciclón y esquema del acoplamiento entre el sistema de SA y el ICP-MS.

El ciclón, construido en vidrio, ha sido diseñado con las medidas que proporcionaron una mejor separación para las partículas que presentan un diámetro superior a 1 : m.

En la figura se muestran las dos etapas que se van a suceder durante el muestreo con el sistema de ablación por chispa. En la etapa denominada de prechispeo se procede a la limpieza de la superficie de la muestra mediante su erosión y posterior transporte de las partículas arrancadas al exterior por el flujo de argón. En la etapa de chispeo, la muestra es arrastrada mediante el flujo de argón al interior del ciclón, donde se ocasiona un movimiento en espiral del aerosol, de forma que las partículas de mayor



diámetro tienden a impactar con las paredes de la cámara, quedando depositadas en el fondo de la misma y por consiguiente no alcanzando el plasma. Las partículas más pequeñas, tras describir la trayectoria en espiral, son obligadas a ascender por el canal interno, alcanzando el ICP-MS.

Se ha comprobado que el control del tamaño de partículas del aerosol mediante el ciclón permite una distribución más uniforme, mejorando la precisión de las medidas y evitando la obturación de los conos.

Es evidente la importancia de la optimización del flujo de gas portador, ya que dicho flujo va a influir en la eficacia del transporte y en la estabilidad de las medidas. Se ha encontrado que un flujo de Ar de arrastre de  $1 \text{ ml min}^{-1}$  es un buen valor de compromiso para conseguir un proceso de ablación estable y eficiente, proporcionando unas buenas condiciones de excitación y bajos efectos de memoria. Es importante notar que el flujo de nebulización del ICP-MS queda anulado al eliminar la cámara de nebulización.

Para comprobar la eficiencia del ciclón se analizó el contenido en hierro de las partículas que realmente alcanzaban la antorcha del ICP. Para ello, se recogieron las partículas en el final del tubo que transporta el analito desde la salida del ciclón al ICP, mediante la introducción del tubo en una disolución que contiene 2 ml de  $\text{HNO}_3\text{:HCl}$  (1:3) en 25 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Después de un breve calentamiento para la disolución total de las partículas desprendidas, se analizó el  $^{58}\text{Fe}$  mediante el ICP-MS, encontrándose una cantidad de  $8,0 \pm 0,4 : \text{g min}^{-1}$ . Este valor indica que la eficiencia del sistema de ablación por chispa cuando se coloca una cámara ciclónica intermedia para la introducción de muestras en el ICP-MS es comparable a la que se obtiene cuando se analizan muestras disueltas mediante nebulización continua utilizando disoluciones de Fe al 0,1% (m/v).

La figura 5.4.3 muestra el tamaño de las partículas recogidas sobre un filtro de teflón, colocado en el final del tubo que transporta el analito desde la salida del ciclón a la antorcha del ICP, siendo mayoritariamente de diámetro inferior a  $1 : \mu\text{m}$ . Ocasionalmente, se observaron aglomerados de mayor tamaño ( $\sim 2,5 : \mu\text{m}$  de diámetro) pero no se han observado variaciones en los resultados analíticos, por lo que se supone que la vaporización de tales partículas tiene lugar en el ICP de forma similar a las de  $1 : \mu\text{m}$ .

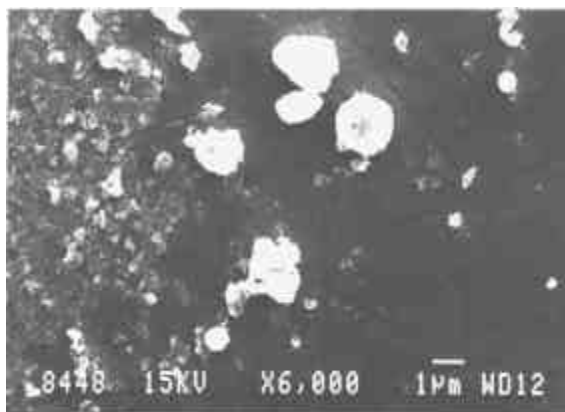
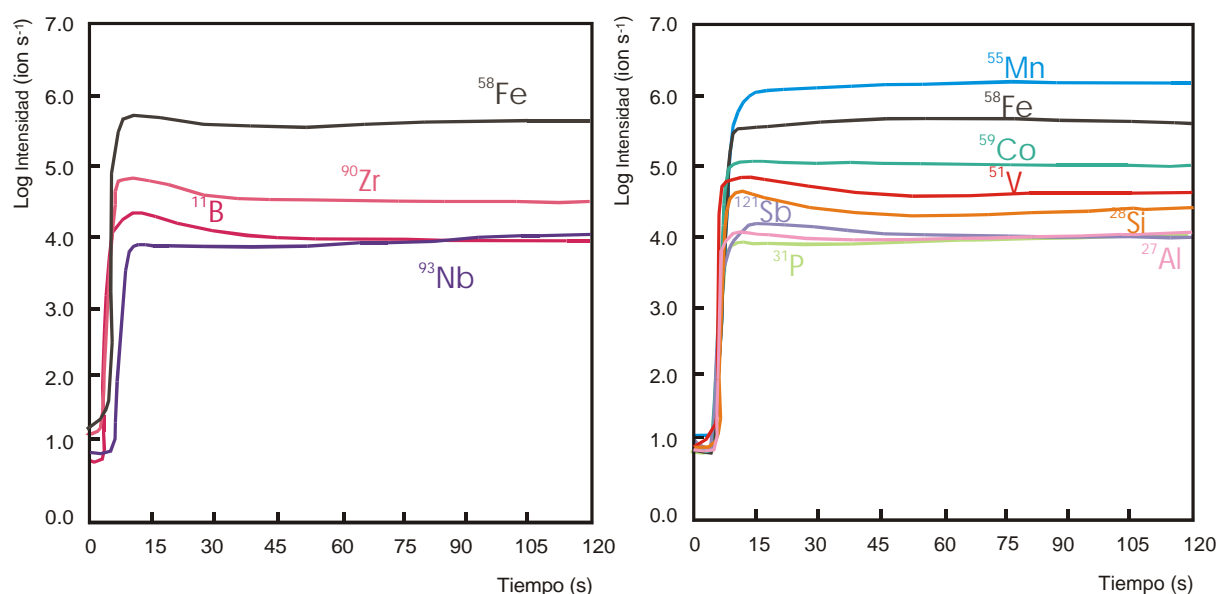


Figura 5.4.3. Tamaño de las partículas que alcanzan el inyector del plasma.

### 5.4.3. Estabilidad de las medidas en el tiempo

Una vez que optimizado el tamaño y cantidad de partículas que alcanzan el plasma del ICP-MS, el siguiente paso consistió en determinar la estabilidad de la señal en función del tiempo. Para ello, se realizaron ensayos utilizando las condiciones de muestreo seleccionadas como óptimas (550 V, 400 Hz, 2,2 S y 1 l min<sup>-1</sup>) y registrando la medida de la señal para distintos analitos en función del tiempo. En la gráfica 5.4.1 se muestran los resultados obtenidos para los distintos elementos minoritarios contenidos en la muestra BCS 459/1 (B, Nb, Zr, Fe, Mn, Co, V, Sb, Si, P, Al).



Gráfica 5.4.1. Señal registrada frente al tiempo (120 s) para la muestra BCS 459/1.

Los resultados muestran que 30 s fueron suficientes para alcanzar el máximo valor de la señal, y que ésta permaneció constante al menos durante todo el tiempo en el que se realizó la medida (. 1 min). Por consiguiente, empleando las condiciones de ablación seleccionadas, se ha determinado que un tiempo de 30 s es suficiente para alcanzar una señal estable para la volatilización y excitación del analito.

#### 5.4.4. Control del procedimiento operatorio

El control del procedimiento operatorio se ha realizado mediante un sistema electrónico externo (diseñado en el Laboratorio de Electrónica del CENIM), ya que al estar el equipo de ablación por chispa diseñado para ser acoplado a un determinado ICP-AES (JY 24 ICP) no se dispone de ningún software que puede automatizar su funcionamiento con el ICP-MS utilizado.

En la tabla 5.4.1 se muestra la secuencia del proceso de ablación por chispa en función del tiempo.

Tabla 5.4.1. Secuencia del proceso de ablación por chispa.

Etapas	Lectura	Tiempo (s)	Flujo Ar (l min <sup>-1</sup> )	Chispa	Condiciones operatorias			Posición válvula	Proceso
					V	Hz	S		
1	No	10	2,00	No	500	400	0	C1	Activación del paso de argón y pre-limpieza
2	No	10	2,00	Si	500	400	0	C1	Pre-chispeo
3	No	10	2,00	No	500	400	0	C1	Limpieza de los tubos
4	No	1	1,00	No	500	400	2,2	C2	Disminución del flujo de Ar y cambio 0 a 2,2 S
5	No	30	1,00	Si	500	400	2,2	C2	Estabilización de la señal
6	Si	60	1,00	Si	500	400	2,2	C2	Medida de la muestra
7	No	20	2,00	No	500	400	0	C1	Limpieza de los tubos
Durante las etapas 1 a 3, el flujo del gas de arrastre es conducido a través de la llave V (figura 5.4.2) al depósito de residuos.									

En la etapa 1, se activa el flujo de argón para que comience a pasar con un caudal continuo de  $2,0 \text{ l min}^{-1}$  (3 bares de presión) durante 10 segundos, de manera que se efectúa la limpieza de los tubos y de la cámara de chispeo, con el fin de reducir los posibles efectos de memoria.

Durante 10 segundos (etapa 2) se conecta el sistema de chispeo para proceder a un ataque previo de la superficie de la muestra, para su limpieza. Las condiciones de chispeo corresponden a 500 V, 400 Hz, 0 S y un flujo de Ar de  $2,0 \text{ l min}^{-1}$ .

En la etapa 3 se para el proceso de chispeo, y durante 10 segundos se deja que fluya el argón a  $2,0 \text{ l min}^{-1}$ , con el fin de arrastrar hacia el exterior todas las partículas arrancadas al limpiar la superficie.

En la etapa 4, se cambia la condición C1 a C2 y automáticamente cambian las condiciones eléctricas del sistema (la resistencia pasa de 0 a 2,2 S) y el caudal de argón de  $2,0 \text{ l min}^{-1}$  a  $1,0 \text{ l min}^{-1}$  (3 bares de presión). En este momento la llave V se gira de manera que el flujo de argón transporte las partículas hasta el plasma.

En la etapa 5 comienza la medida de la muestra, por lo que se activa manualmente la condición de chispeo para que la muestra sufra las descargas eléctricas bajo las condiciones analíticas seleccionadas. No obstante, durante estos 30 segundos, no se registran datos, sólo se trata de alcanzar la estabilización de las emisiones.

La etapa 6 es propiamente la etapa de medida de la muestra que tendrá lugar durante 60 segundos.

La etapa 7 se programa para llevar a cabo la limpieza de los tubos de transporte. Para ello, se desconecta el proceso de descarga y se deja que pase un flujo de argón de  $2,0 \text{ l min}^{-1}$  dirigiendo su salida hacia el exterior. Además, cuando finaliza la medida y se va a proceder a un cambio de muestra es necesario realizar la limpieza manual del contraelectrodo de W mediante un pincel de latón y la limpieza de la cámara mediante una torunda de algodón y una escobilla, con el fin de retirar las partículas que quedan adheridas.



## CAPÍTULO 6

### MEDIDAS Y RESULTADOS

#### 6. MEDIDAS Y RESULTADOS

##### 6.1. MUESTRAS DE CALIBRACIÓN Y MATERIALES DE REFERENCIA

A lo largo del desarrollo de las diferentes metodologías que integran esta memoria, y a excepción del método desarrollado para la ablación por chispa, las diferentes calibraciones se han llevado a cabo con disoluciones de los analitos obtenidas a partir de metales de alta pureza o de sales con una estequiometría perfectamente establecida. La matriz se ha simulado tanto mediante el empleo de un hierro de alta pureza (*Johnson Matthey*) como de un oxalato de hierro químicamente puro (apartado 3.8, capítulo 3).

##### 6.1.1. Disoluciones de calibración utilizadas en cada una de las metodologías

La tabla 6.1.1 muestra, para cada una de las metodologías desarrolladas, el rango de concentración empleado para cada analito, la concentración seleccionada para los estándares internos en el medio de disolución óptimo de análisis, y el rango de aplicación equivalente para cada uno de los elementos estudiados después de considerar los pretratamientos de separación-preconcentración propuestos en cada una de las metodologías.

Para cada una de las metodologías indicadas se han preparado siete puntos de calibración, de manera que el primero corresponde al *blanco* y los seis restantes se encuentran contenidos dentro del rango de concentración de analito indicado.

Tabla 6.1.1. Concentración de las disoluciones de calibración y de los estándares internos utilizados en cada una de las metodologías desarrolladas, así como el rango de aplicación equivalente.

Método	Medio disolución	Analito	Rango [analito] ng ml <sup>-1</sup>	Estándar Interno	[SI] ng ml <sup>-1</sup>	Rango propuesto : g g <sup>-1</sup>
NC	0,1% Fe	Nb, Ta, Zr, Hf y W	0,5-100	Rh e Y	10	0,5-100
		B	2,5-250	Be	50	2,5-250
FI <sub>HNO3</sub>	0,5% HNO <sub>3</sub>	Nb, Ta, Zr, Hf y W	0,5-100	Rh e Y	10	0,1-20
		B	2,5-250	Be	50	0,5-50
FI <sub>Ar, N2, aire ó HNO3 : aire</sub>	0,5% HNO <sub>3</sub>	Nb, Ta, Zr, Hf y W	0,5-100	Rh e Y	10	0,1-20
		B	2,5-250	Be	50	0,5-50
NC <sub>MIK</sub>	0,05M HNO <sub>3</sub>	Nb, Ta, Zr, Hf y W	0,5-100	Rh	10	0,02-4
FI <sub>ELECTROLISIS</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,27M	Zr, Hf	0,5-100	Y	10	0,05-10
		B	2,5-250	Be	50	0,25-25
FI <sub>DOWEX</sub>	HNO <sub>3</sub> 0,52M, HCl 0,12M y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0,05M	Nb, Ta, Zr, Hf y W	0,5-100	-	-	0,01-2

Para la determinación de B, después de extraer el hierro con el sistema acetilacetona en CHCl<sub>3</sub> al emplearse la técnica de dilución isotópica, no se necesitaron disoluciones de calibración. Este método consiste en alterar la relación natural entre los dos isótopos de B en la muestra, mediante la adición de una cantidad exactamente conocida de un isótopo enriquecido (<sup>10</sup>B:97% - <sup>11</sup>B:3%), midiéndose, a continuación, la nueva relación isotópica resultante en la mezcla (muestra más isótopo enriquecido añadido).

### 6.1.2. Muestras de calibración para la determinación de Boro, Niobio y Circonio mediante el sistema de ablación por chispa

En el caso de la ablación por chispa, por tratarse de un sistema de aporte de muestra en estado sólido, no es posible preparar muestras de calibración a partir de los componentes puros, como ocurre en el caso de las muestras en disolución. La preparación de minicoladas en un horno de inducción, mezclando y fundiendo Fe puro y las proporciones adecuadas de los elementos en estudio, no conduce a muestras

homogéneas con garantías de trazabilidad para poder ser consideradas como aptas para la calibración.

Debido a ello, la calibración se ha llevado a cabo con los Materiales de Referencia Certificados disponibles, midiendo directamente las señales de los analitos y también las señales relativas de cada elemento con relación al isótopo  $^{58}\text{Fe}$  (abundancia 0,33%), el cual ha sido utilizado como estándar interno. En esta modalidad de estándar interno fue necesario seleccionar un isótopo de hierro de baja abundancia, ya que otros isótopos de mayor riqueza proporcionaban una señal demasiado elevada para poder medir con precisión la relación  $I_{\text{analito}}/I_{\text{estándar interno (Fe)}}$ . La potencial interferencia por solapamiento isobárico producida por la posible presencia de níquel ( $^{58}\text{Ni}$ : 68,077%) en las muestras de hierro y acero se corrige mediante la aplicación de la ecuación de corrección programada en el software que controla el equipo.

## 6.2. MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

Una vez establecidos los distintos métodos de trabajo, la trazabilidad de los mismos se ha llevado a cabo mediante el análisis de Materiales de Referencia Certificados. En la tabla 6.2.1 se recogen los Materiales de Referencia Certificados utilizados para validar los métodos desarrollados de vía húmeda, con relación a los analitos estudiados.



Tabla 6.2.1. Muestras de Referencia Certificadas

B	Nb	Ta	Zr	Hf	W
ECRM 097-1 ECRM 098-1	ECRM 097-1 ECRM 098-1	ECRM 097-1 ECRM 098-1	ECRM 097-1 ECRM 098-1		ECRM 098-1
BCS-456/1 BCS-457/1 BCS-458/1 BCS-459/1 BCS-460/1	BCS-456/1 BCS-457/1 BCS-458/1 BCS-459/1 BCS-460/1		BCS-456/1 BCS-457/1 BCS-458/1 BCS-459/1 BCS-460/1		
SRM 361 SRM 363 SRM 364 SRM 365 SRM 2165 SRM 2166 SRM 2167	SRM 361 SRM 363 SRM 364 SRM 365 SRM 2165 SRM 2166 SRM 2167	SRM 361 SRM 363 SRM 364 SRM 365 SRM 2165 SRM 2166 SRM 2167	SRM 361 SRM 363 SRM 364 SRM 365 SRM 2166 SRM 2167	SRM 361 SRM 363 SRM 364 SRM 365	SRM 361 SRM 363 SRM 364 SRM 365
JSS 002-2					
negro: concentración certificada; rojo: concentración orientativa					

En la tabla 6.2.2 se muestra la composición química certificada de cada uno de estos materiales en forma de viruta, y en la tabla 6.2.3 se presenta la composición química certificada, para la serie de muestras en forma de disco, utilizadas para el análisis de muestras sólidas. Las desviaciones estándar certificadas de los analitos estudiados de cada una de las muestras de referencia utilizadas, se relacionan, en caso de estar disponibles en los correspondientes certificados, en las tablas de resultados del **ANEXO A**.

Tabla 6.2.2. Composición química de las Muestras Certificadas en forma de viruta (%).

	ECRM 097-1	ECRM 098-1	BCS 456/1	BCS 457/1	BCS 458/1	BCS 459/1	BCS 460/1
C	<,0020	,00051	,101	,324	,247	,523	,452
Si	<,0100	,00048	,24	,051	,54	,58	,098
Mn	,0064	,00008	,20	,30	,49	,97	,67
P	,0019	,00006	,018	,010	,032	,054	,043
S	,0022	,00031	,023	,042	,033	,057	,012
Cr	,0016	,00571					
Mo	<,0010	,00085					
Ni	,0025	<,0001					
Al	,0027	<,0005	,009	,111	,023	,028	,012
As	,0051	<,0001					
B	<,0010	<,00001	,0015	,0025	,0061	,0118	,0028
Co	,0036	<,0001	,052	,023	,21	,109	,014
Cu	,0020						
N	,0007	,00024					
Nb	<,0010	<,0005	,006	,022	,052	,014	,066
Sn	<,0025	<,0001					
Ti	<,0015	<,0005					
V	<,0010	<,0005	,022	,166	,108	,080	,060
W		<,0005					
O	,0500						
Pb	<,0005	<,00005	,016	,004	,0078	,0018	,0013
Zr	<,0010	<,0001	,026	,006	,050	,072	,006
Sb	≤,0010	<,0005	,012	,038	,072	,0063	,0038
Bi	<,0005	<,00005					
Mg	<,0005	<,00005					
Ta	<,0005	<,00005					
Hf							
Ge							
Ag		<,0001					
Au							
Se		<,0005					
Te		<,0005					
Zn	<,0001	<,0005					
Ca	<,0005	<,0010					
Sr							
Ce							
La							
Nd							
Pr							

negro: concentración certificada; rojo: concentración orientativa

Tabla 6.2.2 (continuación) Composición química de las Muestras Certificadas en forma de viruta (%).

	SRM 361	SRM 363	SRM 364	SRM 365	SRM 2165	SRM 2166	SRM 2167	JSS 002-2
C	,383	,62	,87	,007	,0059	,015	,051	,0010
Si	,222	,74	,06 <sub>5</sub>	,008	,004	,010	,026	,0008
Mn	,66	1,50	,25 <sub>5</sub>	,006	,144	,066	,022	,0003
P	,014	,02 <sub>9</sub>	,01 <sub>8</sub>	,003	,0052	,0012	,0031	,0002
S	,0143	,009	,02 <sub>9</sub>	,006	,0038	,0023	,0091	,0001
Cr	,694	1,31	,06 <sub>3</sub>	,007	,050	,024	,0015	,0002
Mo	,19	,028	,49	,005	,0055	,0035	,020	
Ni	2,00	,30	,14 <sub>4</sub>	,041	,155	,022	,002	,0005
Al	,021	,25	,014		,006	,012	,0045	,0004
As	,017	,011	,057	,0002	,0010	,0035	,0005	
B	,00037	,0010	,014	0,00013	,0009	,0004	,0010	,00005
Co	,032	,04 <sub>9</sub>	,15	,007	,0012	,0022	,0050	,0029
Cu	,042	,10	,24 <sub>9</sub>	,006	,0013	,015	,0014	,0014
N	,0037	,0042	,003	,001				,0006
Nb	,022	,049	,157	<,00005	,0004	,005	,0095	
Sn	,010	,094	,005	,0005	,002	,0010	,006	
Ti	,020	,06	,24	,0006	,0051	,0007	,010	
V	,011	,31	,10 <sub>5</sub>	,0006	,0040	,009	,033	
W	,017	,047	,10	,0001				
O	,0009	,0006	,0017	,0070				
Pb	,000025	,0018	,01 <sub>9</sub>	<,00005	,0003	,003	<,0001	
Zr	,009	,048	,070			,0004	,004	
Sb	,0042	,0022	,025		,0010	,0005	,0020	
Bi	,0004	,0006	,002		<,0001	<,0001	<,0001	
Mg	,00026	,0005	,00005		<,0001	<,0001	<,0001	
Ta	,020	0,04	0,11	<0,00005	,004	,011	,002	
Hf	,0002	,0015	,005					
Ge	,006	,010	,003	<,0050				
Ag	,0004	,0032	,00005	<,00002	,0002	,0005	,0007	
Au	<,00005	,0006	,00007					
Se	,004	,0001	,0003		,0035	,0035		
Te	,0006	,0023	,0002		,003	,003	,0003	
Zn	,0001	,0004	,0005	,0003				
Ca	,00010	<,0001	,00005					
Sr	,001							
Ce	,0040	,002	,0005					
La	,001	,0012	,00007					
Nd	,00075		,0002					
Pr	,0003	,0005	,0001					

negro: concentración certificada; rojo: concentración orientativa;

Tabla 6.2.3. Composición química Certificada de las muestras en forma de disco (%).

	C	Si	Mn	P	S	Al	B	Co	Nb	Pb	V	Zr	Sb
ECRM 098-1 <sup>B</sup>	,00051	,00048	,0008	-	,00031	-	-	-	-	-	-	-	-
BCS 456/1	0,101	0,24	0,20	0,018	0,023	0,009	0,0015	0,052	0,006	0,016	0,022	-	0,012
BCS 457/1	0,324	0,051	0,30	0,010	0,042	0,111 <sup>A</sup>	0,0025	0,023	0,022	0,004	0,166 <sup>A</sup>	0,006	0,038
BCS 458/1	0,247	0,54	0,49	0,032	0,033	0,023	0,0061	0,21 <sup>A</sup>	0,052	0,0078	0,108	0,050	0,072 <sup>A</sup>
BCS 459/1	0,523	0,58 <sup>A</sup>	0,97 <sup>A</sup>	0,054 <sup>A</sup>	0,057	0,028	0,0118 <sup>A</sup>	0,109	0,014	0,0018	0,080	0,072 <sup>A</sup>	0,0063
BCS 460/1	0,452	0,098	0,67	0,043	0,012	0,012	0,0028	0,014	0,066 <sup>A</sup>	0,0013	0,060	0,006	0,0038
B: Punto bajo para la calibración; A: Punto alto para la calibración													

### 6.3. MEDIDAS

Para la realización de las medidas se han empleado los métodos de disolución y preparación de las muestras descritos en el capítulo 4, se han utilizado las muestras de calibración y Materiales de Referencia enumerados en el apartado 6.2, y se han registrado las medidas con las condiciones establecidas en el capítulo 5 para cada una de las distintas metodologías.

Las medidas para la determinación de los analitos se han llevado a cabo mediante la modalidad de análisis cuantitativo con calibración externa para las distintas metodologías presentadas, excepto en el caso en el que se ha determinado el B después de su extracción con el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$ ; en este caso, como ya se ha indicado en el apartado 4.2.3.2 del capítulo 4, las medidas se han realizado utilizando la modalidad de análisis por dilución isotópica.

#### 6.3.1. Análisis cuantitativo con calibración externa

Para la medida del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W mediante ICP-MS empleando esta modalidad de análisis, se han programado las condiciones operatorias tabuladas en el apartado 5.2.3.

A continuación se procedió a calibrar el instrumento con las correspondientes disoluciones patrón, según el método estudiado en cada momento (tabla 6.1.1), o con Muestras Certificadas de Referencia, en el caso del empleo del sistema de ablación por chispa (tabla 6.2.3).

### 6.3.2. Análisis mediante dilución isotópica

El análisis por dilución isotópica empleando la Espectrometría de Masas-ICP constituye una técnica capaz de efectuar determinaciones de elementos que tienen dos o más isótopos estables, de una manera altamente exacta y precisa.

El método se fundamenta en la alteración de la proporción natural entre dos isótopos de un elemento en una muestra, mediante la adición de una cantidad exactamente conocida de un isótopo enriquecido (*spike*). La medida de esta nueva proporción de la mezcla permite el cálculo de la concentración del analito (**c**) presente en la muestra original de acuerdo con la ecuación 6.3.1.

$$C = \frac{K M_s (A_s - B_s R)}{W (B R - A)} \quad \text{Ecuación 6.3.1}$$

Donde

$M_s$  masa de B enriquecido añadido, expresada en : g

$W$  peso de la muestra en gramos

$K$  relación entre el Pa natural del B y el Pa del B en el material enriquecido (*spike*)

$A_s$  abundancia del isótopo  $^{10}\text{B}$  en la disolución enriquecida

$B_s$  abundancia del isótopo  $^{11}\text{B}$  en la disolución enriquecida

$A$  abundancia del isótopo  $^{10}\text{B}$  en la naturaleza

$B$  abundancia del isótopo  $^{11}\text{B}$  en la naturaleza

$R$  medida de la relación isotópica en la muestra (isótopo de referencia a isótopo *spike*) después de la adición del *spike*

Una de las mayores ventajas de la dilución isotópica respecto al análisis convencional surge de que se miden las relaciones de sensibilidad en lugar de valores absolutos. La adición del *spike* se realiza sobre la muestra y, una vez alcanzado el equilibrio, las

pérdidas o contaminaciones que puedan tener lugar sobre el analito resultan ser insignificantes debido a que la relación isotópica de la muestra se mantiene constante. Además, la determinación no se ve afectada por los cambios ocurridos en la sensibilidad del instrumento, ni por los efectos de matriz, dado que ambos isótopos se encuentran afectados de igual forma y la relación entre ambos se mantiene constante. De igual manera, cuando se utilizan además técnicas de preconcentración, los errores propios del procedimiento de extracción con disolventes no afectan a las medidas (Makishima y col., 1990) .

Este método también presenta desventajas, en algún caso muy difíciles de solventar. La primera es que para poder ser aplicado necesita que el elemento a analizar tenga más de un isótopo estable; además, necesita de la existencia de Muestras Certificadas que hayan sido alteradas isotópicamente, las cuales presenta un elevado coste; y, por último, es muy importante realizar siempre las correcciones del blanco y del fondo, ya que influyen sobre la relación de ambos isótopos. La utilización del blanco corrige las posibles interferencias ocasionadas por el empleo de los reactivos en las etapas de preparación de la muestra, la contaminación, y las especies del fondo del plasma debidas a los disolventes y al propio Ar del ICP.

El B tiene dos isótopos naturales,  $^{10}\text{B}$  (19,78%) y  $^{11}\text{B}$  (80,22%), los cuales están libres de solapamientos isobáricos y de interferencias de iones poliatómicos. Para el análisis por dilución isotópica se ha utilizado ácido bórico isotópicamente enriquecido en  $^{10}\text{B}$  ( $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ : 97% de átomos de  $^{10}\text{B}$ ).

Para proceder a la medida del B mediante análisis por dilución isotópica se han realizado los siguientes pasos:

- 1.- *Cálculo del factor de discriminación de masas.* Cuando se miden los dos isótopos siempre se encuentra una discrepancia entre la relación isotópica natural y la relación isotópica medida. Esta diferencia se conoce como “*discriminación de masas*”, la cual es necesario compensar, para la medida de la concentración de la muestra, mediante el cálculo de un factor de corrección que se obtiene a partir del cociente entre la relación isotópica natural y la que se consigue al efectuar una medida real.

En nuestro caso, el factor de discriminación de masas para el B se obtuvo midiendo una disolución patrón del elemento (NIST SRM 951: % abundancia  $^{10}\text{B}$ : 19,827% y  $^{11}\text{B}$ : 80,173; relación  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  0,2473) de  $50 \text{ ng ml}^{-1}$ . El valor del factor de discriminación de masas fue de 1,087, valor por el que hay que multiplicar la relación isotópica medida en los problemas para calcular correctamente la concentración de B (tabla 6.3.1).

Tabla 6.3.1. Cálculo del Factor de discriminación de masas [ $(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{nominal}}/(^{10}\text{B}/^{11}\text{B})_{\text{medida}}$ ].

Composición nominal de NIST 951 (%)	$^{10}\text{B}$	19,827
	$^{11}\text{B}$	80,173
Relación isotópica nominal NIST 951	$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	0,2473
Relación isotópica medida $50 \text{ ng ml}^{-1}$ NIST 951 (n = 6)	$^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$	$0,2275 \pm 0,0020$
Factor de Discriminación	1,0870	

- 2.- *Caracterización de B en el spike ( $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ ).* Uno de los factores que más afectan al análisis de rutina por dilución isotópica es la incertidumbre de la relación isotópica medida, la cual contribuye de manera significativa en la incertidumbre de la concentración determinada en la muestra. Por ello, para determinar el B en muestras desconocidas, primero se debe determinar la composición isotópica real del  $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$  y después determinar la concentración real de B adicionada.

*Determinación de la composición isotópica real del  $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ .* La composición nominal del ácido alterado es del 97% de  $^{10}\text{B}$  y 3% de  $^{11}\text{B}$ . No obstante, esta relación se determinó experimentalmente, de una manera exacta, preparando una disolución de  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  de  $^{10}\text{B}$  y realizando la medida de los dos isótopos de B en la modalidad de análisis cuantitativo, sustrayendo el blanco. Después de realizar los cálculos necesarios se obtuvo que la composición real del  $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$  era  $96,77 \pm 0,10$  % de  $^{10}\text{B}$  y  $3,23 \pm 0,10$  % de  $^{11}\text{B}$  (tabla 6.3.2).

Tabla 6.3.2. Composición isotópica real de  $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$

Composición nominal de $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (%)	$^{10}\text{B}$	97
	$^{11}\text{B}$	3
Abundancia atómica medida $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ (%)	$^{10}\text{B}$	$96,77 \pm 0,10$
	$^{11}\text{B}$	$3,23 \pm 0,10$

Concentración de B en el *spike* ( $H_3^{10}BO_3$ ). De acuerdo con los datos de la bibliografía (Thomson y Walsh, 1989), los mejores resultados para la determinación de la concentración del analito en el *spike* se obtienen cuando se trabaja en un rango de relaciones isotópicas de 0,1 a 10. En el presente estudio, la concentración de B en el *spike* fue determinada por dilución isotópica reversa (indirecta); para ello, se prepararon unas proporciones de  $^{10}B/^{11}B$  en el rango 0,4 a 9 a partir de una serie de disoluciones estándar de ácido bórico NIST SRM 951 (abundancia isotópica:  $^{10}B$ : 19,827 y  $^{11}B$ : 80,173) a las que se le añadieron 50 ng ml<sup>-1</sup> de  $^{10}B$  enriquecido (*spike*). Realmente, la disolución de 50 ng ml<sup>-1</sup> de  $H_3^{10}BO_3$  correspondió a una concentración de 49,966 ng ml<sup>-1</sup> de  $^{10}B$ , si se considera la discrepancia existente entre la abundancia isotópica certificada y la medida.

La concentración de boro en el *spike* se calculó a partir de las relaciones  $^{10}B/^{11}B$  medidas, después de corregir el fondo y el fraccionamiento; correspondiendo la concentración nominal en el *spike* de 50 ng ml<sup>-1</sup> a 49,45 ng ml<sup>-1</sup>, tal y como puede observarse en la tabla 6.3.3. Los valores de RSD de la relación  $^{10}B/^{11}B$  (entre 0,4 y 0,7) permanecieron prácticamente constantes en todos los valores de las proporciones isotópicas medidas.

Tabla 6.3.3. Concentración de  $^{10}B$  adicionado.

B NIST 951 ng ml <sup>-1</sup>	<sup>10</sup> B adicionado ng ml <sup>-1</sup>	relación <sup>10</sup> B / <sup>11</sup> B			B calculado ng ml <sup>-1</sup>
		nominal	calculada		
			(corregido fondo y fraccionamiento)	RSD (n = 4)	
500	50	0,366	0,364	0,73	49,27
250	50	0,484	0,479	0,50	49,37
100	50	0,833	0,827	0,48	49,48
50	50	1,396	1,385	0,62	49,60
25	50	2,461	2,445	0,50	49,60
10	50	5,226	5,184	0,44	49,49
5	50	8,776	8,697	0,65	49,35
Media de la concentración de B en la adición (ng ml <sup>-1</sup> )					49,45
RSD de la concentración de B en la adición (%)					0,26



Esto ha permitido que en el rango de concentraciones comprendido entre 55-550 ng ml<sup>-1</sup> haya sido posible medir las relaciones mencionadas con una precisión de  $0,56 \pm 0,11$ . De acuerdo a *Longerich (1989)*, esto significa que el valor óptimo de la relación  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  se corresponde con la media geométrica de la relación isotópica medida entre la muestra y el *spike*; este valor de relación óptima es de  $0,23 \times (27,58)^{1/2}$  y hace que el valor del error de la magnificación sea mínimo. Otros factores tales como los errores en el factor de discriminación de masas y la proporción isotópica del *spike* son despreciables cuando se usa la técnica de dilución isotópica reversa.

Después de tener optimizados todos los parámetros se prepararon las disoluciones, sin adicionar, de las muestras problema. De esta manera se estimó, a groso modo, la concentración de analito presente en la muestra para establecer cuál era la cantidad apropiada de disolución enriquecida a adicionar. Además, se estimó cual era la relación de los dos isótopos estudiados en las muestras, pudiéndose también establecer la presencia de interferencias isobáricas. En este caso, el método se ha aplicado al análisis de muestras de referencia certificadas, por lo que la cantidad de  $^{10}\text{B}$  a añadir se ha calculado directamente, considerando las concentraciones de B establecidas en los certificados de las muestras.

De los datos obtenidos se observa, después de analizar las disoluciones problema sin adicionar, que no hay desviaciones significativas entre la relación isotópica natural y la medida para los dos isótopos del B, y además se comprueba que la relación isotópica del B no es dependiente de la presencia de otros elementos presentes en las muestras de acero. Considerando el factor de discriminación, se encuentra que la relación natural fue de  $0,2300 \pm 0,0025$  para las disoluciones no adicionadas de los materiales de referencia certificados utilizados.

Para analizar las muestras de acero con contenidos de B entre 0,1 y 10 : g g<sup>-1</sup> a partir de muestras preparadas de acuerdo al procedimiento descrito con 0,250 g en 5 ml y manteniendo las relaciones isotópicas de  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  en el intervalo 0,3 y 9, se estimó que la cantidad de B enriquecido a añadir, en las etapas iniciales de preparación (con el fin

de asegurar que los isótopos se encuentran en la misma forma química y que alcanzan el equilibrio químico), debía ser de 250 ng ( $50 \text{ ng ml}^{-1}$ ) en los 0,250 g de muestra.

Por último, se realizaron las medidas de estas muestras con las proporciones isotópicas alteradas y se hallaron los resultados mediante la ecuación 6.3.1.

#### **6.4. PARÁMETROS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN A PARTIR DE LAS MUESTRAS EN DISOLUCIÓN**

En las tablas 6.4.1 a 6.4.6 se presentan los parámetros de las respectivas curvas de calibrado, a partir de las cuales se pudo analizar cada elemento, de acuerdo con los procedimientos analíticos desarrollados.

Se detallan, de manera conjunta, tanto los parámetros de las curvas empleadas en nebulización continua para la medida de disoluciones directas y después de la separación de la matriz mediante el sistema MIBK, como, en inyección de flujos, los de las curvas en presencia del medio ácido resultante del procedimiento operatorio desarrollado para cada elemento o grupo de elementos.

En el caso del empleo de disoluciones directas, cuando se hizo uso de la nebulización continua, se han tabulado los parámetros de las curvas para el B, Nb, Ta, Zr, Hf y W en presencia de un 0,1% de matriz de Fe.

Cuando se empleó el sistema de inyección de flujos a partir de disoluciones directas, se tabulan los parámetros de las curvas para el B, Nb, Ta, Zr, Hf y W cuando se encuentran en un medio  $\text{HNO}_3$  al 0,5%. Además, se presentan los parámetros de las curvas cuando las disoluciones de calibración fueron transportadas por los flujos portadores gaseosos ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$  y aire) y por el flujo portador segmentado ( $\text{HNO}_3$ -aire). En todos estos casos se presentan los parámetros obtenidos en altura de pico.

Cuando se trata del empleo de disoluciones enriquecidas, de acuerdo con los procedimientos analíticos desarrollados, se muestran los parámetros de las curvas preparadas a partir del medio ácido resultante del correspondiente procedimiento.

Para el Nb, Ta, Zr, Hf y W, se muestran los parámetros de las curvas obtenidos cuando se preparó una serie de disoluciones para la calibración en la que el medio final resultante fue el  $\text{HNO}_3$  0,05M, que se corresponde con el medio que presentaron las disoluciones después del proceso de extracción con el sistema MIBK/HCl.

Para el B, Zr y Hf, se presentan los parámetros de las curvas obtenidos cuando se preparó una serie de disoluciones para la calibración en la que el medio final resultante fue el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,27M, que se corresponde con el medio que presentaron las disoluciones después de la separación de la matriz de hierro mediante el procedimiento de electrólisis con cátodo de mercurio.

Para el Nb, Ta, Zr, Hf y W, se presentan los parámetros de las curvas obtenidos cuando se preparó una serie de disoluciones para la calibración en las que el medio final resultante fue una mezcla  $\text{HNO}_3$  0,52M y HCl 0,12M en medio  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,05M, que se corresponde con el medio que presentaron las disoluciones cuando se eluyeron los analitos retenidos en la resina de intercambio iónico Dowex 1x8-100.

En todos los casos los datos corresponden a intensidades netas y no se ha sustraído el blanco.

Tabla 6.4.1. Parámetros de las curvas para el B, empleando los sistemas de nebulización continua y de inyección de flujos, con distintos flujos portadores, para las distintas metodologías analíticas estudiadas

Nebulización	Medio disolución		b	$F_b$	a	$F_a$	$r^2$
continua	0,1% Fe		2293	77	330	5	0,999577
Inyección flujos	Flujo portador	Medio disolución	b	$F_b$	a	$F_a$	$r^2$
	$\text{HNO}_3$	0,5% $\text{HNO}_3$	2709	116	461	3	0,999293
	Aire		2373	78	825	14	0,999108
	Ar		1369	81	899	8	0,999773
	$\text{N}_2$		1612	82	789	9	0,999588
	$\text{HNO}_3$ -aire		1989	72	836	13	0,999976
	0,5% $\text{HNO}_3$	0,27M $\text{H}_2\text{SO}_4$	1375	63	306	9	0,999814

a: pendiente de la curva de calibrado;  $F_a$ : desviación típica de la pendiente; b: ordenada en el origen;  $F_b$ : desviación típica de la ordenada en el origen;  $r^2$ : coeficiente de correlación

Tabla 6.4.2. Parámetros de las curvas para el Nb, empleando los sistemas de nebulización continua y de inyección de flujos, con distintos flujos portadores, para las distintas metodologías analíticas estudiadas

Nebulización	Medio disolución		<b>b</b>	<b>F<sub>b</sub></b>	<b>a</b>	<b>F<sub>a</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
	0,1% Fe		8758	213	12250	151	0,999387
	0,05M HNO <sub>3</sub>		6181	592	17626	128	0,999831
Inyección flujos	Flujo portador	Medio disolución	<b>b</b>	<b>F<sub>b</sub></b>	<b>a</b>	<b>F<sub>a</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
	HNO <sub>3</sub>	0,5% HNO <sub>3</sub>	7407	527	10543	25	0,999779
	Aire		5303	257	33371	54	0,999997
	Ar		5785	405	23194	55	0,999999
	N <sub>2</sub>		5156	379	25303	101	0,999999
	HNO <sub>3</sub> -aire		5567	297	31726	64	0,999995
	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> :HCl(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	8310	581	11627	112	0,999497

**a:** pendiente de la curva de calibrado; **F<sub>a</sub>:** desviación típica de la pendiente; **b:** ordenada en el origen; **F<sub>b</sub>:** desviación típica de la ordenada en el origen; **r<sup>2</sup>:** coeficiente de correlación

Tabla 6.4.3. Parámetros de las curvas para el Ta, empleando los sistemas de nebulización continua y de inyección de flujos con distintos flujos portadores, para las distintas metodologías analíticas estudiadas

Nebulización	Medio disolución		<b>b</b>	<b>F<sub>b</sub></b>	<b>a</b>	<b>F<sub>a</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
	0,1% Fe		4284	196	19611	6	0,999995
	0,05M HNO <sub>3</sub>		3436	315	25227	12	0,999639
Inyección flujos	Flujo portador	Medio disolución	<b>b</b>	<b>F<sub>b</sub></b>	<b>a</b>	<b>F<sub>a</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
	HNO <sub>3</sub>	0,5% HNO <sub>3</sub>	3903	141	18375	85	0,999009
	Aire		1598	63	40997	147	0,999187
	Ar		1525	50	25357	126	0,999320
	N <sub>2</sub>		1699	56	37852	130	0,999982
	HNO <sub>3</sub> -aire		1727	74	37696	148	0,999094
	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> :HCl(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	4683	480	19213	103	0,999888

**a:** pendiente de la curva de calibrado; **F<sub>a</sub>:** desviación típica de la pendiente; **b:** ordenada en el origen; **F<sub>b</sub>:** desviación típica de la ordenada en el origen; **r<sup>2</sup>:** coeficiente de correlación

Tabla 6.4.4. Parámetros de las curvas para el Zr, empleando los sistemas de nebulización continua y de inyección de flujos con distintos flujos portadores, para las distintas metodologías analíticas estudiadas

Nebulización	Medio disolución		b	F <sub>b</sub>	a	F <sub>a</sub>	r <sup>2</sup>
	0,1% Fe		5110	506	10129	88	0,999696
	0,05M HNO <sub>3</sub>		4195	586	15627	59	0,999970
Inyección flujos	Flujo portador	Medio disolución	b	F <sub>b</sub>	a	F <sub>a</sub>	r <sup>2</sup>
	HNO <sub>3</sub>	0,5% HNO <sub>3</sub>	4562	496	9604	24	0,999876
	Aire		2874	358	21911	17	0,999999
	Ar		2703	386	15461	24	0,999994
	N <sub>2</sub>		3187	365	20875	34	0,999998
	HNO <sub>3</sub> -aire		3221	399	19967	59	0,999982
	HNO <sub>3</sub>	0,27 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4371	224	8916	139	0,999113
	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> :HCl(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	4963	228	9131	264	1,000000

a: pendiente de la curva de calibrado; F<sub>a</sub>: desviación típica de la pendiente; b: ordenada en el origen; F<sub>b</sub>: desviación típica de la ordenada en el origen; r<sup>2</sup>: coeficiente de correlación

Tabla 6.4.5. Parámetros de las curvas para el Hf, empleando los sistemas de nebulización continua y de inyección de flujos con distintos flujos portadores, para las distintas metodologías analíticas estudiadas

Nebulización	Medio disolución		b	F <sub>b</sub>	a	F <sub>a</sub>	r <sup>2</sup>
	0,1% Fe		2958	325	6517	18	0,999967
	0,05M HNO <sub>3</sub>		2361	403	10771	9	0,999815
Inyección flujos	Flujo portador	Medio disolución	b	F <sub>b</sub>	a	F <sub>a</sub>	r <sup>2</sup>
	HNO <sub>3</sub>	0,5% HNO <sub>3</sub>	2612	154	6198	44	0,999621
	Aire		1642	166	16672	7	0,999999
	Ar		1598	184	9235	9	0,999999
	N <sub>2</sub>		1731	224	12829	11	0,999999
	HNO <sub>3</sub> -aire		1846	210	15014	21	0,999994
	HNO <sub>3</sub>	0,27M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2561	293	5663	97	0,999961
	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> :HCl(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	2886	141	5863	128	0,999387

a: pendiente de la curva de calibrado; F<sub>a</sub>: desviación típica de la pendiente; b: ordenada en el origen; F<sub>b</sub>: desviación típica de la ordenada en el origen; r<sup>2</sup>: coeficiente de correlación

Tabla 6.4.6. Parámetros de las curvas para el W, empleando los sistemas de nebulización continua y de inyección de flujos con distintos flujos portadores, para las distintas metodologías analíticas estudiadas

<b>Nebulización</b>	<b>Medio disolución</b>		<b>b</b>	<b>F<sub>b</sub></b>	<b>a</b>	<b>F<sub>a</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b>continua</b>	0,1% Fe		1834	117	2357	24	0,999569
	0,05M HNO <sub>3</sub>		1162	168	3370	11	0,999302
	<b>Flujo portador</b>	<b>Medio disolución</b>	<b>b</b>	<b>F<sub>b</sub></b>	<b>a</b>	<b>F<sub>a</sub></b>	<b>r<sup>2</sup></b>
<b>Inyección flujos</b>	HNO <sub>3</sub>	0,5% HNO <sub>3</sub>	1786	104	2086	6	0,999993
	Aire		993	70	4714	2	0,999999
	Ar		1016	60	3483	4	0,999999
	N <sub>2</sub>		897	76	5132	12	0,999999
	HNO <sub>3</sub> -aire		1165	59	4395	3	0,999998
	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> :HCl(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1354	203	2039	96	0,999889
	<b>a:</b> pendiente de la curva de calibrado; <b>F<sub>a</sub>:</b> desviación típica de la pendiente; <b>b:</b> ordenada en el origen; <b>F<sub>b</sub>:</b> desviación típica de la ordenada en el origen; <b>r<sup>2</sup>:</b> coeficiente de correlación						

La observación de los datos registrados cuando se emplearon los flujos portadores gaseosos muestra que la sensibilidad aumentó cuando se compara con la obtenida para el flujo portador HNO<sub>3</sub>, al tiempo que disminuyeron los fondos.

Cuando se emplea el flujo portador segmentado se comprueba que la sensibilidad fue próxima a la que se obtuvo utilizando como flujo portador el aire, y que las señales de fondo disminuyeron respecto a las que se obtuvieron utilizando el HNO<sub>3</sub> como portador, encontrándose cercanas a las obtenidas para los flujos gaseosos.

La observación de los coeficientes de correlación muestra que en todos los casos se obtuvo una linealidad \$0,999.

## 6.5. PARÁMETROS DE LAS CURVAS DE CALIBRACIÓN CUANDO SE EMPLEAN LAS MUESTRAS EN ESTADO SÓLIDO

En primer lugar, y utilizando las muestras patrón BCS 456/1 a BCS 460/1, se comprobó la linealidad de la respuesta de la señal de los analitos frente a sus respectivas concentraciones. Esto ha hecho posible el empleo de dos únicos patrones para

efectuar la calibración, uno bajo y otro alto. Como patrón bajo (PB), se ha empleado la muestra ECRM 098-1 (hierro puro) y como patrón alto (PA), la muestra con mayor contenido del elemento estudiado, perteneciente a la serie BCS 456/1-460/1. Los analitos medidos en este caso han sido B, Nb, Zr, Si, Mn, P, Al, Co, V y Sb, ya que son los únicos que están certificados en las muestras utilizadas. Empleando esta calibración se analizaron el resto de las muestras de referencia, como problemas desconocidos, obteniéndose una buena concordancia entre valores certificados y los resultados obtenidos.

Representando gráficamente intensidades relativas de analito respecto al isótopo  $^{58}\text{Fe}$  utilizado como estándar interno, frente a valores certificados para todas las Muestras de Referencia utilizadas (ECRM 098-1 y BCS 456/1 a BCS 460/1), se obtienen gráficas lineales con coeficientes de correlación  $>0,996$ . La tabla 6.5.1 presenta los parámetros de estas gráficas.

Tabla 6.5.1. Parámetros de las curvas de calibrado para el B, Nb, Zr, Si, Mn, P, Al, Co, V y Sb, utilizando como sistema de introducción de muestra la técnica de ablación por chispa

Elemento	b	a	$r^2$
B	0,00109	0,354	0,9970
Nb	0,00296	6,157	0,9989
Zr	0,00190	7,492	0,9977
Si	0,13828	3,200	0,9985
Mn	2,57871	12,441	0,9971
P	0,00398	0,591	0,9965
Al	0,00368	3,768	0,9990
Co	0,01239	2,723	0,9990
V	0,00696	4,335	0,9985
Sb	0,00309	1,636	0,9995

a: pendiente de la curva de calibrado; b: ordenada en el origen;  $r^2$ : coeficiente de correlación

Las desviaciones típicas de las ordenadas en el origen están comprendidas entre el 12 y el 15%, y las de las pendientes son del orden del 5%.

## 6.6. RESULTADOS Y ESTUDIO ESTADÍSTICO PARA VERIFICAR LA APLICACIÓN DE LOS PROCEDIMIENTOS DESARROLLADOS

La evaluación de los resultados se ha realizado siguiendo la norma BS 6200:1997 sobre *Toma de Muestra y Análisis de Hierro, Acero y otros Metales Férricos. Parte 5 Guía sobre Procedimientos Estadísticos*.

Los ensayos se han realizado sobre un máximo de 15 Muestras de Referencia. Las concentraciones de las muestras seleccionadas presentan, en la medida de lo posible, un crecimiento logarítmico que cubre la totalidad del rango propuesto para el método.

Hay que señalar que los certificados de las Muestras de Referencia no siempre proporcionan la totalidad de datos necesarios para obtener una información exhaustiva de todas las pruebas estadísticas realizadas, bien porque los elementos estudiados sólo figuran a nivel orientativo o bien porque carecen de algunos datos como son la desviación estándar interlaboratorio, el número de laboratorios que han intervenido en la certificación o el número de medidas que se ha realizado en cada laboratorio. Las únicas muestras con información completa de sus resultados estadísticos son la serie BCS 456/1 a BCS 460/1.

Por otra parte, algunos de los procedimientos no se han podido evaluar con Muestras de Referencia porque no contienen algunos de los elementos estudiados, tales como el Ta, Hf y W. Este problema se ha resuelto preparando muestras sintéticas homogéneas, con composición estable y conociendo el contenido del elemento a determinar con una seguridad razonable.

Los resultados analíticos provienen de tres disoluciones diferentes de cada una de las Muestras de Referencia preparadas en un mismo día y, otras tres disoluciones preparadas (para las mismas muestras) en un día distinto. Cada una de las disoluciones se ha medido utilizando las condiciones operatorias indicadas en el capítulo 5.



La presentación de los resultados, junto con su análisis estadístico y los valores de precisión, se muestran para cada elemento y cada técnica en tablas sucesivas **(ANEXO A)**.

En la primera tabla de cada serie aparecen los valores certificados y los resultados analíticos obtenidos en dos días distintos, así como la comprobación, mediante la prueba de la *t* de Student, de la no existencia de diferencias significativas entre ellos ( $t_{1-2}$  = comparación entre los resultados obtenidos en dos días distintos;  $t_{\text{lab-cert}}$  = comparación entre los resultados obtenidos en el laboratorio con los certificados). También se incluye, después de confirmar que no existen diferencias entre los resultados obtenidos en dos días distintos, el intervalo de confianza para una probabilidad del 95%, calculado para cada determinación mediante la expresión:

$$m \pm \frac{t \times s}{\sqrt{n}}$$

donde:

- $m$  : es la media de los 6 resultados obtenidos en dos días distintos
- $t$  es  $t$  crítico;  $t_{n=5} = 2,57$ ,  $p = 0,05$
- $s$  es desviación típica de los 6 resultados obtenidos en dos días distintos
- $n$  es 6

En cada segunda tabla se muestra un análisis de correlación entre los resultados analíticos de las muestras y sus respectivos valores calculados de repetibilidad ( $r$ ) y reproducibilidad dentro del laboratorio ( $R_w$ ).

El *límite de repetibilidad* ( $r$ ), frecuentemente denominado *repetibilidad*, es, según la definición dada por la norma ISO 5725, el valor por debajo del cual la diferencia absoluta entre dos medidas únicas obtenidas con el mismo método sobre el mismo material de ensayo, y en las mismas condiciones de operación (mismo operador, mismo aparato, mismo laboratorio, corto intervalo de tiempo), se encuentra dentro de una determinada probabilidad (normalmente, el 95%, salvo que se indique otro valor). El valor de  $r$  se calcula como  $2,83s$  (siendo  $s$  la estimación de la desviación estándar de los resultados obtenidos el primer día ( $s_1$ )).

El *límite de reproducibilidad* ( $R$ ), frecuentemente denominado *reproducibilidad*, es, según la definición dada por la norma ISO 5725, el valor por debajo del cual la diferencia absoluta entre dos resultados únicos obtenidos con el mismo método y el

mismo material de ensayo, en condiciones distintas (operador, aparato, laboratorio y/o tiempo), se encuentre dentro de una determinada probabilidad (normalmente, el 95%, salvo que se indique otro valor). Su valor se calcula como  $2,83s$  (siendo  $s$  la estimación de la desviación estándar calculada con la media de los resultados obtenidos en el circuito interlaboratorios). Dentro de un laboratorio, se calcula el valor del *límite de reproducibilidad intralaboratorio* ( $R_w$ ) que se establece permaneciendo iguales el operador y aparato, y llevando a cabo toda la metodología en días distintos. Su valor se calcula como  $2,83s$  (siendo  $s$  la estimación de la desviación estándar calculada con la media de los resultados obtenidos en días diferentes en el mismo laboratorio ( $s_{1-2}$ )).

La relación existente entre los resultados analíticos y los valores de  $r$  y  $R_w$  puede ser lineal o logarítmica y su representación gráfica, con los correspondientes límites de confianza de la  $r$  y la  $R_w$ , para cada una de las muestras, cuando la probabilidad es del 95%, aparece a continuación de cada segunda tabla. En esa misma tabla, se muestra la precisión en condiciones de repetibilidad ( $RSD_{(r)}$ ) y de reproducibilidad intralaboratorio ( $RSD_{(Rw)}$ ) para cada una de las muestras utilizadas.

La precisión o desviación estándar relativa en condiciones de repetibilidad ( $RSD_{(r)}$ ) se establece como el cociente entre la desviación estándar de los resultados obtenidos el primer día ( $s_1$ ), y la media de las concentraciones obtenidas ese mismo día ( $\bar{x}_1$ ) ( $RSD_r = (s_1 / \bar{x}_1) \times 100$ ). La precisión o desviación estándar relativas en condiciones de reproducibilidad intralaboratorio ( $RSD_{(Rw)}$ ) se establece como el cociente entre la desviación estándar calculada con la media de los resultados obtenidos en dos días diferentes ( $s_{1-2}$ ) y la media de las concentraciones medias obtenidas en esos dos días ( $RSD_{Rw} = (s_{1-2} / (\bar{x}_1 + \bar{x}_2) / 2) \times 100$ ).

Por último, en cada tercera tabla se muestran los valores teóricos calculados de  $r$  y  $R_w$  para cada uno de los términos de calibración a partir de la recta de regresión establecida con las muestras utilizadas. También se muestran las precisiones, calculadas a partir de los términos de calibración, de la repetibilidad ( $RSD_{(r)}$ ) y de la reproducibilidad intralaboratorio ( $RSD_{(Rw)}$ ) y el RSD admisible bajo un punto de vista teórico ( $RSD_{teórico}$ ), calculado a partir de la expresión propuesta por Horwitz (1982):  $RSD_t = \pm 2^{(1-0,5 \log c)}$ , donde  $c$  es la concentración.

El conjunto de este análisis estadístico permite ratificar o modificar el intervalo de aplicación previamente establecido en cada una de las metodologías propuestas.

Los *límites de determinación* o *límites de cuantificación* (LOD) se han establecido como la concentración equivalente del analito que proporciona una señal de magnitud igual a 10 veces la desviación estándar del blanco ( $F_b$ ), donde  $F_b$  se obtiene después de la medida de tres disoluciones blanco distintas y realizando 4 réplicas de cada una de ellas ( $n=12$ ).

Para la metodología en la que se emplea el sistema de ablación por chispa - ICP-MS, los *límites de determinación* se han establecido utilizando como blanco la muestra certificada ECRM 098-1, la cual ha sido sometida a seis chispazos consecutivos en distintos puntos de su superficie ( $n=6$ ).

Por último, se hace una valoración de las precisiones que presentan cada uno de los analitos a niveles de concentración de diez veces el límite de detección (LOD).

A partir de todos estos resultados, se establece el rango de aplicación, de acuerdo a los criterios recogidos en el documento 686 del ISO/TC 17/SC 1:

- S El límite inferior de aplicación no será nunca inferior al límite de determinación.
- S Los CV de todos los términos de calibración serán menores a los CV teóricos calculados conforme a la expresión de Horwitz.
- S Los límites inferior y superior de aplicación tendrán que estar confirmados con la disponibilidad de, al menos, una Muestra de Referencia a cada nivel de concentración.

En el **ANEXO A** se presenta el conjunto de tablas que resumen los resultados tanto analíticos como estadísticos, así como las gráficas que muestran las correlaciones existentes entre las concentraciones de cada muestra y la repetibilidad y reproducibilidad intralaboratorio.

### 6.6.1. Discusión de los resultados estadísticos

Como línea general cabe señalar que para todos los casos los valores de la  $t$  de Student ( $t_{1-2}$ ) calculados con los resultados obtenidos en días distintos ( $c_1$  y  $c_2$ ), para cada muestra, son inferiores al valor correspondiente de  $t$  crítico ( $t_{n=4}=2,78$ ;  $p=0,05$ ); por lo que se acepta que los valores de concentración obtenidos en días distintos son iguales.

Así mismo, la comparación entre los datos obtenidos cada uno de los días ( $c_1$  y  $c_2$ ) y los valores certificados ( $c_c$ ) indica que los valores de la  $t$  de Student ( $t_{lab-cert}$ ), calculada para aquellas muestras que disponen en sus certificados de las correspondientes desviaciones estándar, son menores que el valor  $t$  crítico ( $t_{n=7}=2,37$ , para B y Nb;  $t_{n=5}=2,57$  para la muestra BCS 457/1 y  $t_{n=4}=2,78$  para las muestras BCS 458/1 a BCS 460/1 para el Zr, en todos los casos cuando  $p=0,05$ ). Por tanto, se acepta que no hay diferencias entre los valores encontrados y los certificados. Esto no significa que no haya errores sistemáticos, sino que con los datos disponibles no puede ser demostrado lo contrario.

No obstante, para el B hay que señalar que con todas las metodologías se observa una divergencia entre el valor orientativo de la muestra SRM 363 (0,0010%) y el encontrado (0,0012-0,0014%). Esta divergencia concuerda con los resultados obtenidos en un circuito interlaboratorios dentro de un proyecto de investigación europeo (Kuss y col., 1992).

En el análisis de Zr hay que señalar que con todas las metodologías en las que se analiza la muestra SRM 365 se observa una divergencia entre el valor orientativo disponible en el certificado ( $<0,00001\%$ ) y el encontrado, que se encuentra comprendido entre 0,000063-0,000070% y que resulta ser concordante en todos los procedimientos.

Idénticamente, cuando se analiza el W contenido en la muestra SRM 361 se observa una divergencia entre el valor certificado (0,017%), en el que no aparece incertidumbre,

y el encontrado (0,0117%), el cual resulta ser reproducible en todas las medidas realizadas.

La comparación entre las desviaciones estándar calculadas para los resultados obtenidos en los dos días distintos ( $s_1$  y  $s_2$ ) y las tabuladas en los certificados de las muestras BCS ( $s_c$ ) indica que siempre son menores las desviaciones encontradas, por lo que la repetibilidad es satisfactoria.

En la metodología en la que se determina el B utilizando el sistema SA, las desviaciones encontradas son en la mayoría de los casos iguales o menores que las certificadas, por lo que se puede decir que la repetibilidad es satisfactoria.

Para la evaluación de las distintas metodologías desarrolladas se han utilizado 15 muestras para la determinación de B, que se encuentran en el rango de concentración  $<0,00001$ -0,0140%; 10 muestras para el Nb, que se encuentran comprendidas entre  $<0,00005$ -0,022%; 8 muestras para el Ta, que se encuentran comprendidas entre  $<0,00005$ -0,020%; 9 muestras para el Zr, que se encuentran comprendidas entre  $<0,00001$ -0,026%; 6 muestras para el Hf que se encuentran comprendidas entre  $<0,00002$ -0,005% y 4 muestras para el W que se encuentran entre  $<0,0005$ -0,0470%. En el estudio estadístico de cada una de las metodologías sólo se han considerado aquellas muestras que mantienen la tendencia de la curva establecida entre la concentración y la precisión, por lo que en algún caso se observa que se han determinado muestras que no se encuentran comprendidas dentro del rango de concentración finalmente propuesto para el método.

Para la determinación de B mediante ID-FI-ICP-MS después de la separación de la matriz de hierro con el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$ , sólo se han utilizado las muestras que se encuentran en el rango de concentración 0,00005-0,0015% (un total de 9). Este rango se ha delimitado considerando los estudios previos (apartado 6.3.2) realizados para determinar la relación isotópica óptima recomendable entre la concentración del analito y la de B en el spike ( $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ ), que se establece, para el intervalo 0,3-9, entre 0,000013 y 0,0024%.

Para la determinación de Ta, Zr, Hf y W sobre muestras en disolución, debido al bajo número de muestras con concentraciones certificadas disponibles que se encuentran dentro de los rangos propuestos para los análisis, se ha ampliado la verificación de los métodos utilizando la técnica de adición estándar. Para ello, se han adicionado dos cantidades distintas de cada uno de los analitos (equivalentes a 0,5 y 2 : g g<sup>-1</sup>) sobre la muestra de hierro puro ECRM 098-1, la cual presenta un contenido <0,00001% de B, <0,0005% de Nb, <0,00005% de Ta, <0,0001% de Zr y <0,0005% de W.

En el caso de la metodología en la que se determina el Nb, Ta, Zr, Hf, y W tras su separación con la resina Dowex 1-8x100, el procedimiento de adición se ha llevado a cabo sobre cuatro porciones de hierro puro ECRM 098-1, de manera que dos de ellas se han pasado antes de la adición por la resina Dowex 1-8x100, con el fin de eliminar los elementos refractarios, y las otras dos no se han tratado previamente.

Para el caso del análisis de muestras en estado sólido mediante SA-ICP-MS, se han utilizado las muestras en forma de disco de la serie BCS 456/1-BCS 460/1, las cuales cubren el rango de concentración 0,0015-0,0118% para el B, 0,006-0,066% para el Nb y 0,006-0,072 para el Zr; y la ECRM 098-1, que se ha empleado como “blanco”. La curva de calibrado se ha realizado utilizando como punto bajo de calibración (PB) la muestra ECRM 098-1, y como punto alto (PA) la BCS 459/1 para el B y el Zr, y la BCS 460/1 para el Nb.

La correlación de los datos presentados en las tablas A.1.5 (FI<sub>HNO3</sub>) y A.1.8 (ID) para el boro; A.2.2 (NC), A.2.5 (FI<sub>HNO3</sub>), A.2.8 (NC<sub>MIBK</sub>), A.2.11 (FI<sub>DOWEX</sub>) y A.2.14 (SA) para el Nb; A.3.2 (NC), A.3.5 (FI<sub>HNO3</sub>), A.3.8 (NC<sub>MIBK</sub>) y A.3.11 (FI<sub>DOWEX</sub>) para el Ta; A.4.2 (NC), A.4.5 (FI<sub>HNO3</sub>), A.4.8 (NC<sub>MIBK</sub>), A.4.11 (FI<sub>ELECTROLISIS</sub>) y A.4.14 (FI<sub>DOWEX</sub>) para el Zr; A.5.2 (NC), A.5.5 (FI<sub>HNO3</sub>), A.5.8 (NC<sub>MIBK</sub>), A.5.11 (FI<sub>ELECTROLISIS</sub>) y A.5.14 (FI<sub>DOWEX</sub>) para el Hf; y A.6.2 (NC), A.6.5 (FI<sub>HNO3</sub>), A.6.8 (NC<sub>MIBK</sub>) y A.6.11 (FI<sub>DOWEX</sub>) para el W indican una correlación logarítmica entre el contenido del analito y sus correspondientes repetibilidades (*r*) y reproducibilidades intralaboratorio (*R<sub>w</sub>*).

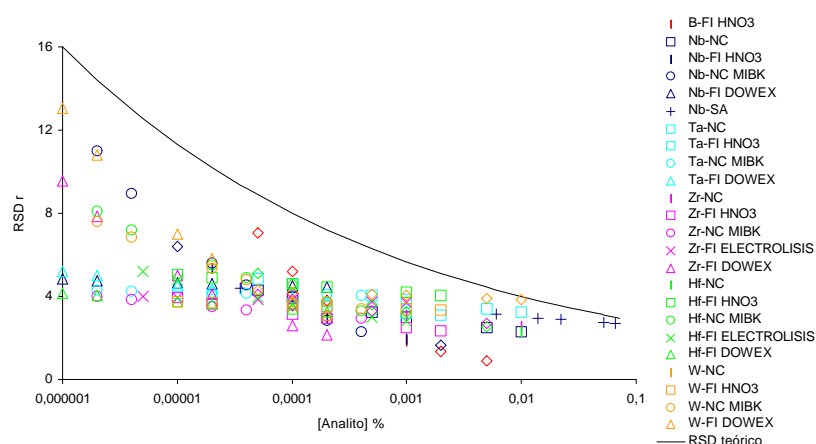
En las tablas se muestran los RSD para las medidas de las CRM realizadas en condiciones de repetibilidad y de reproducibilidad intralaboratorio, encontrándose que

todas ellas están por debajo del 5,5%. De la observación de todos los datos se comprueba que no existen diferencias entre los RSD obtenidos en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad intralaboratorio, a excepción de la metodología en la que se determina el Nb mediante  $NC_{MIBK}$ , cuyo  $RSD_{Rw}$  (0,91%) es menor al  $RSD_r$  (2,98%).

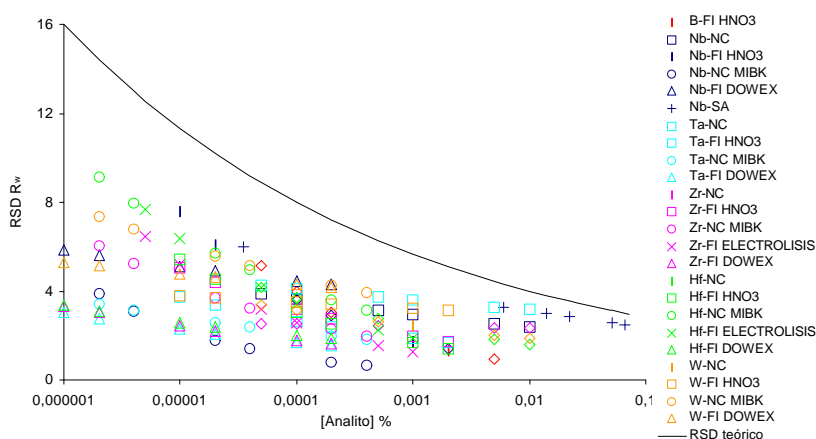
Para el caso de la metodología en la que la determinación del B, Nb y Zr se realiza a partir de muestras sólidas (SA) se observan unos niveles de precisión significativamente mejores cuando, en vez de realizar tres medidas consecutivas para cada una de las muestras, se realizan 6 o más en distintas posiciones del disco. Así mismo, se ha observado que la precisión del método empeora considerablemente cuando no se emplea el  $^{58}Fe$  como estándar interno.

Las gráficas A.1.2 ( $FI_{HNO_3}$ ) y A.1.3 (ID) para el boro; A.2.1 (NC), A.2.2 ( $FI_{HNO_3}$ ), A.2.3 ( $NC_{MIBK}$ ), A.2.4 ( $FI_{DOWEX}$ ) y A.2.5 (SA) para el Nb; A.3.1 (NC), A.3.2 ( $FI_{HNO_3}$ ), A.3.3 ( $NC_{MIBK}$ ) y A.3.4 ( $FI_{DOWEX}$ ) para el Ta; A.4.1 (NC), A.4.2 ( $FI_{HNO_3}$ ), A.4.3 ( $NC_{MIBK}$ ), A.4.4 ( $FI_{ELECTROLISIS}$ ) y A.4.5 ( $FI_{DOWEX}$ ) para el Zr; A.5.1 (NC), A.5.2 ( $FI_{HNO_3}$ ), A.5.3 ( $NC_{MIBK}$ ), A.5.4 ( $FI_{ELECTROLISIS}$ ) y A.5.5 ( $FI_{DOWEX}$ ) para el Hf; y A.6.1 (NC), A.6.2 ( $FI_{HNO_3}$ ), A.6.3 ( $NC_{MIBK}$ ) y A.6.4 ( $FI_{DOWEX}$ ) para el W muestran estas relaciones. En todas las gráficas reseñadas, excepto en la A.1.3 (método ID para el B) se representan los respectivos límites de confianza para la repetibilidad ( $r$ ) y reproducibilidad intralaboratorio ( $R_w$ ), para cada una de las muestras, cuando la probabilidad considerada es del 95%. Al pie de todas las gráficas se encuentran las ecuaciones que relacionan estos datos y sus correspondientes coeficientes de correlación, los cuales se encuentran comprendidos entre 0,915-0,999.

Las correlaciones logarítmicas mostradas al pie de las gráficas indicadas y aplicadas a cada uno de los correspondientes términos de calibración muestran que al ser los  $RSD_r$  y  $RSD_{Rw}$  menores que el  $RSD_{teórico}$ , los métodos son aceptables para los rangos de aplicación cubiertos por las curvas de calibración propuestas. Estos datos se presentan en las gráficas 6.6.1 y 6.6.2, respectivamente.



Gráfica 6.6.1 RSD  $r$  y RSD<sub>teórico</sub> frente a la concentración del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W cuando se determina por las distintas metodologías que presentan una correlación logarítmica.



Gráfica 6.6.2 RSD  $R_w$  y RSD<sub>teórico</sub> frente a la concentración de B, Nb, Ta, Zr, Hf y W cuando se determina por las distintas metodologías que presentan una correlación logarítmica.

Por el contrario, la correlación de los datos presentados en las tablas A.1.2 (NC), A.1.10 (FI<sub>ELECTROLISIS</sub>) y A.1.13 (SA) para el boro, y A.4.17 (SA) para el Zr, indican una correlación lineal entre el contenido del analito y sus correspondientes repetibilidades ( $r$ ) y reproducibilidades intralaboratorio ( $R_w$ ).



Las gráficas A.1.1 (NC) y A.1.4 ( $FI_{\text{ELECTROLISIS}}$ ) y A.1.5 (SA) para el boro y A.4.6 (SA) para el Zr muestran estas relaciones. En todas las gráficas reseñadas se representan los respectivos límites de confianza para la repetibilidad ( $r$ ) y reproducibilidad intralaboratorio ( $R_w$ ), para cada una de las muestras, cuando la probabilidad considerada es del 95%. Al pie de todas las gráficas se encuentran las ecuaciones que relacionan estos datos y sus correspondientes coeficientes de correlación, los cuales se encuentran comprendidos entre 0,954-0,995.

Las correlaciones lineales mostradas al pie de estas cuatro gráficas y aplicadas a cada uno de los correspondientes términos de calibración muestran que al ser los  $RSD_r$  y  $RSD_{Rw}$  menores que el  $RSD_{\text{teórico}}$ , los métodos son aceptables para los rangos de aplicación cubiertos por las curvas de calibración propuestas. Estos datos se presentan en las gráficas 6.6.3a y 6.6.3b. La única excepción la presentan los dos términos inferiores de la curva en la que se determina el B mediante FI después de separar la matriz de Fe mediante electrolisis, por lo que en este caso el rango de aplicación del método nunca puede ser inferior a 0,00010%.

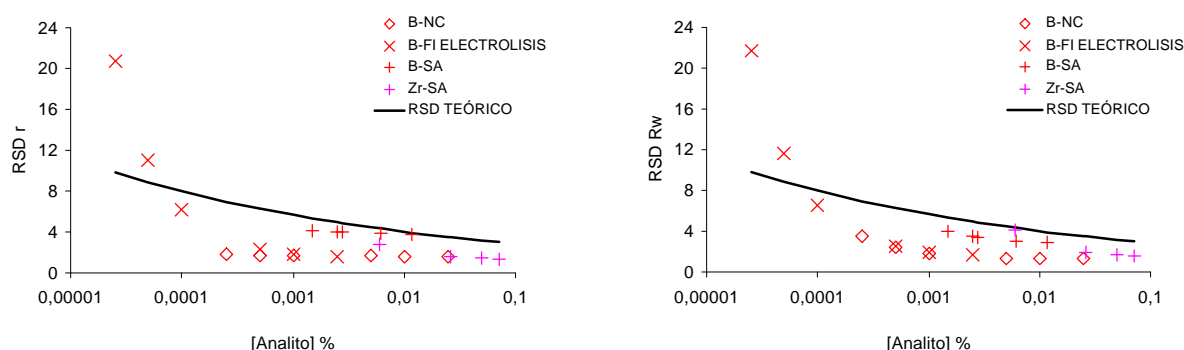


Figura 6.6.3 (a)  $RSD_r$  y  $RSD_{\text{teórico}}$  y (b)  $RSD_{Rw}$  y  $RSD_{\text{teórico}}$  frente a la concentración B y Zr cuando se determina mediante las metodologías que presentan una correlación lineal (NC,  $FI_{\text{HNO}_3}$  y SA).

Hay que señalar una salvedad para las metodologías en las que se determina el Nb, Ta, Zr y W por NC; B, Nb, Ta y Zr por  $FI_{\text{HNO}_3}$ ; Nb, Ta y Zr por  $NC_{\text{MIBK}}$ ; B por  $FI_{\text{ELECTROLISIS}}$  y Nb por  $FI_{\text{DOWEX}}$ , porque el límite más alto del rango de aplicación se corresponde con el punto de calibración más alto, en vez de con la muestra de referencia de mayor

concentración dentro del rango de análisis propuesto. Esto es debido a que se han analizado muestras de referencia con concentraciones superiores al máximo punto de calibrado, aportando como resultados los esperados y además manteniendo las mismas tendencias que muestran las respectivas correlaciones calculadas. Por ello, se han incluido en el estudio estadístico, ampliándose los rangos de aplicación de los correspondientes métodos.

Así mismo, se ha analizado el Nb mediante NC y el Ta mediante  $FI_{HNO_3}$  en la muestra ECRM 098-1, y el Ta mediante NC en la muestra ECRM 097-1, aunque sus correspondientes concentraciones se encuentran por debajo del mínimo valor de la curva propuesta para la calibración. No obstante, estas muestras presentan concentraciones superiores a los correspondientes LOD y su medida ha permitido ampliar el rango de aplicación de los correspondientes métodos hasta los puntos de calibración más bajos.

En las tablas 6.6.1 a 6.6.6 se muestran los límites de determinación (LOD), las precisiones (RSD) el rango de aplicación de la curva y el rango de aplicación verificado con las CRM para cada una de las metodologías empleadas para cada uno de los analitos estudiados.

Tabla 6.6.1. Resultados analíticos para la determinación de B cuando se consideran cada una de las metodologías propuestas.

Metodología	LOD : g g <sup>-1</sup>	RSD n=12 [B]=LOD %	Rango Aplicación establecido mediante la curva de calibrado : g g <sup>-1</sup>	Rango verificado con CRM : g g <sup>-1</sup>
NC	2,0	<2,1	2,5-250	2,8-140
$FI_{HNO_3}$	0,35	<2,5	0,5-50	0,5-50
ID	0,07	<0,85	-	0,5-15
$FI_{ELECTROLISIS}$	0,15	<2,6	0,25-25	1,0-25
SA	7,0	<3,9	15-118	15-118

Tabla 6.6.2. Resultados analíticos para la determinación de Nb cuando se consideran cada una de las metodologías propuestas.

Metodología	LOD : g g <sup>-1</sup>	RSD n=12 [Nb]=LOD %	Rango aplicación establecido mediante la curva de calibrado : g g <sup>-1</sup>	Rango verificado con CRM : g g <sup>-1</sup>
NC	0,2	<3,0	0,5-100	5-100
FI <sub>HNO3</sub>	0,05	<3,0	0,1-20	0,4-20
NC <sub>MIBK</sub>	0,015	<3,0	0,02-4	0,35-4
FI <sub>DOWEX</sub>	0,01	<4,5	0,01-2	0,35-2
SA	0,27	<3,2	60-660	0,33-660

Tabla 6.6.3. Resultados analíticos para la determinación de Ta cuando se consideran cada una de las metodologías propuestas.

Metodología	LOD : g g <sup>-1</sup>	RSD n=12 [Ta]=LOD %	Rango aplicación establecido mediante la curva de calibrado : g g <sup>-1</sup>	Rango verificado con CRM : g g <sup>-1</sup>
NC	0,1	<3,5	0,5-100	0,5-100
FI <sub>HNO3</sub>	0,01	<2,7	0,1-20	0,1-20
NC <sub>MIBK</sub>	0,005	<2,3	0,02-4	0,02-4
FI <sub>DOWEX</sub>	0,005	<4,1	0,01-2	0,02-2

Tabla 6.6.4. Resultados analíticos para la determinación de Zr cuando se consideran cada una de las metodologías propuestas.

Metodología	LOD : g g <sup>-1</sup>	RSD n=12 [Zr]=LOD %	Rango aplicación establecido mediante la curva de calibrado : g g <sup>-1</sup>	Rango verificado con CRM : g g <sup>-1</sup>
NC	0,5	<2,5	0,5-100	0,5-100
FI <sub>HNO3</sub>	0,1	<2,9	0,1-20	0,3-20
NC <sub>MIBK</sub>	0,015	<2,9	0,02-4	0,055-4
FI <sub>ELECTROLISIS</sub>	0,025	<3,2	0,05-10	0,06-4
FI <sub>DOWEX</sub>	0,005	<1,9	0,01-2	0,06-2
SA	0,3	<2,2	60-720	60-720

Tabla 6.6.5. Resultados analíticos para la determinación de Hf cuando se consideran cada una de las metodologías propuestas.

Metodología	LOD : g g <sup>-1</sup>	RSD n=12 [Hf]=LOD %	Rango aplicación establecido mediante la curva de calibrado : g g <sup>-1</sup>	Rango verificado con CRM : g g <sup>-1</sup>
NC	0,5	<3,9	0,5-100	0,5-45
FI <sub>HNO3</sub>	0,05	<2,9	0,1-20	0,3-15
NC <sub>MIBK</sub>	0,015	<4,3	0,02-4	0,28-2,6
FI <sub>ELECTROLISIS</sub>	0,05	<3,0	0,05-10	0,3-2,5
FI <sub>DOWEX</sub>	0,005	<2,1	0,01-2	0,28-2

Tabla 6.6.6. Resultados analíticos para la determinación de W cuando se consideran cada una de las metodologías propuestas.

Metodología	LOD : g g <sup>-1</sup>	RSD n=12 [W]=LOD %	Rango aplicación establecido mediante la curva de calibrado : g g <sup>-1</sup>	Rango verificado con CRM : g g <sup>-1</sup>
NC	0,5	<2,8	0,5-100	0,5-100
FI <sub>HNO3</sub>	0,1	<3,6	0,1-20	0,3-2,5
NC <sub>MIBK</sub>	0,02	<3,3	0,02-4	0,3-2,5
FI <sub>DOWEX</sub>	0,02	<4,0	0,01-2	0,25-2

El rango de aplicación de la metodología basada en el sistema SA queda limitado por las CRM en forma de disco disponibles para realizar la calibración, y por la pureza de la muestra utilizada como “*blanco*” (ECRM 098-1), que al no ser un hierro 100% puro influye sobre los resultados, aportando LD superiores a los esperados.

Como ensayo complementario a la metodología en la que se emplea el sistema de inyección de flujos convencional se ha estudiado el efecto que producen distintos flujos portadores (aire, argón, nitrógeno y el flujo segmentado: aire-HNO<sub>3</sub>). Las prestaciones analíticas de estos sistemas (LOD y RSD) se recogen en la tabla 6.6.7 para cada analito.

Tabla 6.6.7. LOD y RSD para la determinación de B, Nb, Ta, Zr, Hf y W cuando se emplea como flujos portadores HNO<sub>3</sub>, aire, Ar, N<sub>2</sub> y mezcla aire-HNO<sub>3</sub>.

		FIA / HNO <sub>3</sub>	FIA / aire	FIA / N <sub>2</sub>	FIA / Ar	FIA/Aire-HNO <sub>3</sub>
B	LOD (: g g <sup>-1</sup> )	0,35	0,21	0,23	0,18	0,19
	RSD (%)	<2,5%	<2%	<2%	<2%	<2%
Nb	LOD (: g g <sup>-1</sup> )	0,1	0,02	0,03	0,04	0,02
	RSD (%)	<3,0	<2,0	<2,2	<1,8	<1,9
Ta	LOD (: g g <sup>-1</sup> )	0,01	0,003	0,003	0,004	0,004
	RSD (%)	<2,7	<3,0	<2,6	<2,1	<2,6
Zr	LOD (: g g <sup>-1</sup> )	0,1	0,03	0,04	0,05	0,04
	RSD (%)	<2,9	<1,9	<1,8	<1,7	<1,8
Hf	LOD (: g g <sup>-1</sup> )	0,05	0,02	0,04	0,04	0,03
	RSD (%)	<2,9	<2,5	<3,0	<2,0	<2,2
W	LOD (: g g <sup>-1</sup> )	0,1	0,03	0,03	0,04	0,03
	RSD (%)	<3,6	<2,0	<1,5	<1,8	<1,7

Para la verificación de las correspondientes metodologías se ha aplicado el método de adición. Para ello se han preparado tres disoluciones de la muestra ECRM 098-1. A una de ellas no se le ha adicionado ninguno de los analitos estudiados, siendo ésta utilizada como disolución “*blanco*”. A otra de las disoluciones se les ha añadido 0,35, 0,01 y 0,05 : g g<sup>-1</sup> de B, Ta y Hf, respectivamente, y 0,1 : g g<sup>-1</sup> de Nb, Zr y W, concentraciones que se corresponden con una cantidad equivalente al LOD cuando se emplea el HNO<sub>3</sub> como flujo portador.

Por último, a la tercera disolución se le ha adicionado 0,5 : g g<sup>-1</sup> de B y 0,1 : g g<sup>-1</sup> de Ta y Hf, cantidades equivalentes al punto más bajo de la curva de calibrado, y 0,5 : g g<sup>-1</sup> de Nb, Zr y W, que se corresponde con una concentración equivalente a 5 veces el punto más bajo de la curva de calibrado.

Estas muestras se han preparado por triplicado y se han medido cuatro veces. La tabla 6.6.8 muestra los resultados obtenidos para cada analito.

Tabla 6.6.8. Resultados obtenidos para el B, Nb, Ta, Zr, Hf y W, en : g g<sup>-1</sup>, cuando se emplea como flujos portadores HNO<sub>3</sub>, aire, Ar, N<sub>2</sub> y mezcla aire-HNO<sub>3</sub>, al aplicar el método de adición.

	Muestra	FIA / HNO <sub>3</sub>	FIA / aire	FIA / N <sub>2</sub>	FIA / Ar	FIA/Aire-HNO <sub>3</sub>
B	ECRM 098-1 + 0 : g g <sup>-1</sup>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ECRM 098-1 + 0,35 : g g <sup>-1</sup> (1,75 ppb)	0,36±0,01	0,38±0,02	0,36±0,03	0,37±0,02	0,39±0,02
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup> (2,5 ppb)	0,52±0,02	0,55±0,01	0,53±0,03	0,52±0,01	0,52±0,01
Nb	ECRM 098-1 + 0 : g g <sup>-1</sup>	0,41±0,02	0,38±0,03	0,39±0,02	0,36±0,04	0,40±0,02
	ECRM 098-1 + 0,1 : g g <sup>-1</sup> (0,5 ppb)	0,49±0,01	0,47±0,01	0,52±0,02	0,48±0,01	0,51±0,02
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup> (2,5 ppb)	0,91±0,01	0,88±0,03	0,91±0,01	0,90±0,02	0,87±0,02
Ta	ECRM 098-1 + 0 : g g <sup>-1</sup>	0,023±0,001	0,021±0,001	0,022±0,002	0,023±0,002	0,022±0,001
	ECRM 098-1 + 0,01 : g g <sup>-1</sup> (0,05 ppb)	0,032±0,001	0,031±0,001	0,033±0,002	0,032±0,001	0,032±0,002
	ECRM 098-1 + 0,1 : g g <sup>-1</sup> (0,5 ppb)	0,122±0,001	0,125±0,002	0,123±0,002	0,121±0,002	0,124±0,002
Zr	ECRM 098-1 + 0 : g g <sup>-1</sup>	0,056±0,002	0,059±0,003	0,058±0,002	0,060±0,003	0,057±0,003
	ECRM 098-1 + 0,1 : g g <sup>-1</sup> (0,5 ppb)	0,157±0,002	0,158±0,002	0,159±0,003	0,160±0,003	0,159±0,002
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup> (2,5 ppb)	0,558±0,001	0,560±0,002	0,557±0,001	0,557±0,001	0,559±0,002
Hf	ECRM 098-1 + 0 : g g <sup>-1</sup>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
	ECRM 098-1 + 0,05 : g g <sup>-1</sup> (0,25 ppb)	0,051±0,001	0,050±0,001	0,052±0,002	0,049±0,01	0,050±0,01
	ECRM 098-1 + 0,1 : g g <sup>-1</sup> (0,5 ppb)	0,09±0,01	0,10±0,01	0,11±0,02	0,10±0,01	0,11±0,01
W	ECRM 098-1 + 0 : g g <sup>-1</sup>	0,29±0,02	0,30±0,01	0,28±0,02	0,31±0,01	0,28±0,03
	ECRM 098-1 + 0,1 : g g <sup>-1</sup> (0,5 ppb)	0,40±0,02	0,39±0,01	0,41±0,02	0,40±0,02	0,40±0,01
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup> (2,5 ppb)	0,79±0,01	0,81±0,01	0,80±0,02	0,80±0,01	0,78±0,01

Los LOD para los flujos portadores gaseosos y segmentado mejoran más del doble respecto al flujo portador HNO<sub>3</sub>, siendo las precisiones del mismo orden.

#### 6.6.2. Resultados obtenidos para el resto de los otros elementos certificados cuando se determinan mediante el sistema de SA-ICP-MS

La tabla 6.6.9 muestra los resultados obtenidos para el resto de los elementos certificados en las muestras sólidas empleadas cuando se determinan mediante el sistema de ablación por chispa acoplado con el ICP-MS.

Tabla 6.6.9. Resultados obtenidos para otros elementos certificados, cuando se introduce la muestra en estado sólido, mediante el sistema de Ablación por chispa-ICP-MS

Elemento		ECRM 098-1		BCS 456/1		BCS 457/1		BCS 458/1		BCS 459/1		BCS 460	
		: g g <sup>-1</sup>		%		%		%		%		%	
		C	s	C	s	C	s	C	s	C	s	C	s
Si	Certificado	PB		0,225	0,009	0,060	0,005	0,547	0,020	PA		0,090	0,005
	Encontrado	4,8	1,6	0,24	0,01	0,051	0,002	0,54	0,02	0,58	0,01	0,098	0,006
Mn	Certificado	PB		0,207	0,004	0,285	0,006	0,498	0,025	PA		0,665	0,022
	Encontrado	0,8	0,6	0,2	0,01	0,30	0,01	0,40	0,01	0,97	0,02	0,67	0,01
P	Certificado	PB		0,0169	0,0015	0,0107	0,0010	0,0330	0,0025	PA		0,0405	0,0040
	Encontrado	0,6		0,018	0,001	0,010	0,001	0,032	0,002	0,054	0,002	0,043	0,002
Al	Certificado	PB		0,0078	0,0002	PA		0,0229	0,0007	0,0277	0,0005	0,0135	0,0008
	Encontrado	2,8 <sup>#</sup>		0,009	0,001	0,111	0,004	0,023	0,002	0,028	0,002	0,012	0,001
Co	Certificado	PB		0,0551	0,0027	0,0233	0,0009	PA		0,1120	0,0015	0,0135	0,0008
	Encontrado	<0,1 <sup>#</sup>		0,052	0,001	0,023	0,001	0,21	0,01	0,109	0,004	0,014	0,001
V	Certificado	PB		0,0240	0,0004	PA		0,1060	0,0015	0,0793	0,0010	0,0612	0,0007
	Encontrado	0,31 <sup>#</sup>		0,022	0,001	0,166	0,006	0,108	0,004	0,080	0,004	0,060	0,004
Sb	Certificado	PB		0,0115	0,0007	0,0378	0,0018	PA		0,0071	0,0004	0,0040	0,0002
	Encontrado	<0,1 <sup>#</sup>		0,012	-	0,038	0,002	0,072	0,003	0,0063	0,0002	0,0038	0,0004

PB: Punto bajo de la curva de calibrado; PA: Punto alto de la curva de calibrado  
<sup>#</sup>: Valor obtenido por inyección de flujos

## 6.7. COMPARACIÓN ENTRE LAS METODOLOGÍAS PROPUESTAS PARA EL ANÁLISIS DE CADA UNO DE LOS ELEMENTOS ESTUDIADOS

La comparación de las metodologías se ha realizado, muestra a muestra, mediante el test F de Snedecor de una cola, ya que permite indicar cual de los dos procedimientos enfrentados es el más preciso (*Miller y Miller, 2000*). Para ello, se han considerado los seis resultados obtenidos en dos días diferentes, ya que como se ha comprobado mediante la prueba t de Student, no existen diferencias significativas entre ellos y de esta manera se aumenta la potencia del test.

Los ensayos se han realizado empleando todas las muestras utilizadas para la verificación de los diferentes métodos, independientemente de que los datos utilizados procedan de las Muestras de Referencia o de las adiciones realizadas sobre la muestra ECRM 098-1. La utilización de todas las muestras implica que en algún caso se emplean datos que se encuentran fuera del rango verificado mediante las CRM, pero que a pesar de ello son susceptibles de ser utilizados, ya que, como se ha comprobado mediante el estudio de correlación, esas muestras mantienen la tendencia de las curvas de regresión encontradas.





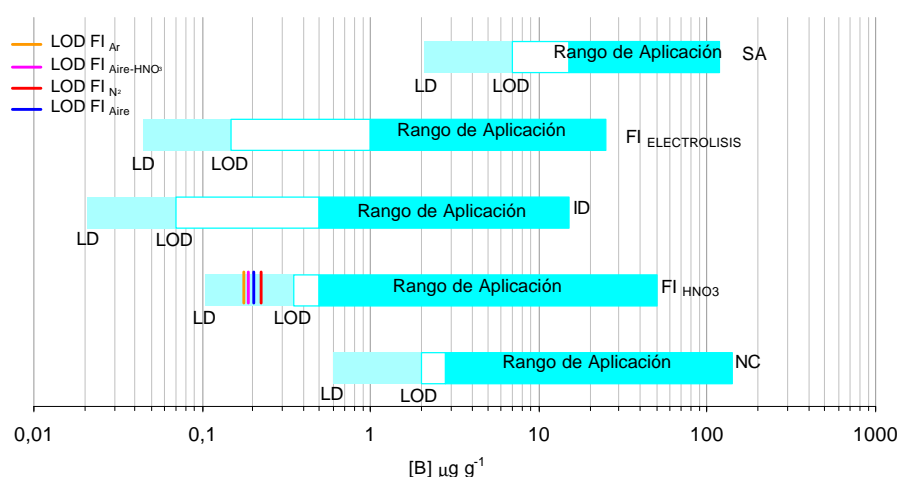


Figura 6.7.1. Límites analíticos y rango de aplicación establecido para cada una de las metodologías propuestas para la determinación de B en hierro y aceros de baja aleación.

El estudio de los datos representados en la tabla 6.7.1 y la figura 6.7.1 indica que la metodología más precisa, de todas las propuestas, es la basada en la determinación de B mediante ID después de la separación de la matriz de hierro con el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$ , así como que es con este método con el que se pueden analizar las muestras con concentraciones más bajas.

Se puede comprobar que en las metodologías en las que se determina el B utilizando como sistemas de introducción de muestra, la nebulización continua, la inyección de flujos, o la inyección de flujos previa separación de la matriz mediante electrolisis con cátodo de mercurio, no se observa ninguna diferencia significativa respecto a la precisión (tabla 6.7.1). No obstante, la figura 6.7.1 muestra que la diferencia más notable existente entre estos tres métodos se debe a los rangos de aplicación. Así, la determinación de B después de separar la matriz mediante electrolisis con cátodo de mercurio es la que tiene mayor sensibilidad, seguida de los métodos en los que se determina directamente la muestra mediante el sistema  $\text{FI}_{\text{HNO}_3}$  (a excepción de si se utilizan los flujos portadores gaseosos, en los que ambos métodos se igualan) y, por último, el sistema que utiliza NC.

La metodología menos precisa es la basada en el análisis sobre muestra sólida mediante el sistema de ablación por chispa. Además, este método presenta el rango de aplicación en el intervalo más alto respecto a todos los procedimientos propuestos. No obstante, tiene la ventaja de no necesitar tiempo en las etapas de preparación de muestra para poder proceder a su determinación.

Del estudio comparativo entre todas las metodologías desarrolladas para la determinación de B en hierros y aceros de baja aleación, puede obtenerse la siguiente relación:

Sensibilidad	ID >> FI <sub>ELECTROLISIS</sub> <> FI <sub>GASES</sub> > FI <sub>HNO3</sub> > NC >> SA
Precisión	ID >>>> FI <sub>ELECTROLISIS</sub> <> FI <> NC >>>> SA

### 6.7.2. Niobio

En la tabla 6.7.2 se muestran los resultados estadísticos del test F obtenidos para el Nb, cuando se considera una probabilidad del 95%. La figura 6.7.2 muestra los límites analíticos obtenidos para cada metodología, así como el correspondiente rango de aplicación.

Tabla 6.7.2. Resultados obtenidos para el Nb cuando se comparan las distintas metodologías propuestas mediante el test F de Snedecor de una cola ( $F_{5, 5, 0,05} = 5,05$ ).

		SA				FI <sub>DOWEX</sub>			NC <sub>MIBK</sub>					FI <sub>HNO3</sub>												
		ECRM 098-1	BCS 456/1	BCS 459/1	BCS 457/1	ECRM 098-1	SRM 365	ECRM 097-1	ECRM 098-1	SRM 365	ECRM 097-1	SRM 2165	SRM 2166	BCS 456/1	ECRM 098-1	SRM 365	ECRM 097-1	SRM 2165	SRM 2166	BCS 456/1						
NC	ECRM 098-1	S				N			N						N											
	SRM 365						N			N						N										
	ECRM 097-1							N			S						N									
	SRM 2165											S						N								
	SRM 2166												S						S							
	BCS 456/1		S											S						N						
	BCS 459/1			S																						
BCS 457/1				S																						
FI <sub>HNO3</sub>	ECRM 098-1	S				N			S						S: Existen diferencias significativas N: No existen diferencias significativas El color del fondo indica la técnica más precisa											
	SRM 365						N			S																
	ECRM 097-1							N			S															
	SRM 2165										S															
	SRM 2166											S														
	BCS 456/1				S								S													
NC <sub>MIBK</sub>	ECRM 098-1	S				N			S: Existen diferencias significativas N: No existen diferencias significativas El color del fondo indica la técnica más precisa																	
	SRM 365						N																			
	ECRM 097-1				S			N																		
FI <sub>DOWEX</sub>	ECRM 098-1	S																								

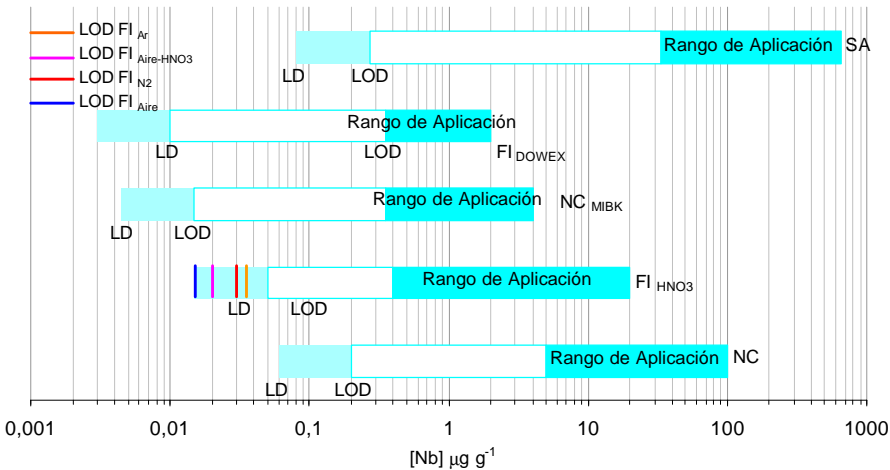


Figura 6.7.2. Límites analíticos y rango de aplicación establecido para cada una de las metodologías propuestas para la determinación de Nb en hierro y aceros de baja aleación.

La principal limitación que se presenta al comparar las distintas metodologías utilizadas para la determinación de Nb es el escaso número de muestras que coinciden entre los métodos, de manera que en algunos casos se encuentra limitada a la información que aporta sólo una de las muestras.

El estudio de los datos presentados en la tabla 6.7.2 indica que la metodología más precisa, de todas las propuestas, es la basada en la determinación de Nb previa separación de la matriz de hierro con el sistema  $NC_{MIBK}$ . Esta metodología no presenta diferencias significativas, en cuanto a precisión, con la que se determina el analito después de su separación de la matriz mediante el sistema  $FI_{DOWEX}$ , siendo esta última la que permite analizar muestras con concentraciones más bajas.

En las metodologías en las que se realiza la determinación mediante los sistemas  $NC$ ,  $FI_{HNO_3}$ , y  $FI_{DOWEX}$ , se observa que no existen diferencias significativas en cuanto a la precisión. Respecto a la sensibilidad, los sistemas  $FI_{DOWEX}$  y  $FI_{GASES Y SEGMENTADO Y NC_{MIBK}}$  presentan límites de determinación similares, mientras que la metodología en la que se introduce la muestra directamente con el sistema de  $FI_{HNO_3}$  presenta un límite de determinación mas alto.

Se comprueba que en todos los casos la metodología menos precisa y menos sensible es la basada en el análisis sobre muestra sólida mediante el sistema SA. No obstante, este método cubre un rango de aplicación mayor al del resto de las metodologías (dependiendo de la CRM disponibles), permitiendo el análisis en el menor tiempo al no precisar de ninguna preparación de muestra.

Del estudio comparativo para todas las metodologías desarrolladas para la determinación de Nb en hierro y aceros de baja aleación, puede obtenerse la siguiente relación:

Sensibilidad	$FI_{DOWEX} >> NC_{MIBK} <> FI_{GASES} > FI_{HNO_3} > NC > SA$
Precisión	$NC_{MIBK} > FI_{DOWEX} <> FI <> NC >>>> SA$

### 6.7.3. Tántalo

En la tabla 6.7.3 se muestran los resultados estadísticos del test F obtenidos para el Ta, cuando se considera una probabilidad del 95%. La figura 6.7.3 muestra los límites analíticos obtenidos para cada metodología, así como el correspondiente rango de aplicación.

Tabla 6.7.3. Resultados obtenidos para el Ta cuando se comparan las distintas metodologías propuestas mediante el test F de Snedecor de una cola ( $F_{5, 5, 0,05} = 5,05$ ).

		FI DOWEX					NC MIBK							FI HNO3								
		ECRM 098-1	ECRM 097-1	SRM 365	ECRM 098-1 + 0.5 : g g <sup>-1</sup>	ECRM 098-1 + 2.0 : g g <sup>-1</sup>	ECRM 098-1	ECRM 097-1	SRM 365	ECRM 098-1 + 0.5 : g g <sup>-1</sup>	ECRM 098-1 + 2.0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 2167	SRM 363	SRM 2165	ECRM 097-1	SRM 365	ECRM 098-1 + 0.5 : g g <sup>-1</sup>	ECRM 098-1 + 2.0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 2167	SRM 363	SRM 2165	
NC	ECRM 097-1		S					S							N							
	SRM 365			S					S							N						
	ECRM 098-1 + 0.5 : g g <sup>-1</sup>				S					S							N					
	ECRM 098-1 + 2.0 : g g <sup>-1</sup>					S					S							N				
	SRM 2167											S							N			
	SRM 363												N							N		
	SRM 2165													S								N
FI HNO3	ECRM 098-1	S					S															
	ECRM 097-1		S					S														
	SRM 365			S					S													
	ECRM 098-1 + 0.5 : g g <sup>-1</sup>				N					N												
	ECRM 098-1 + 2.0 : g g <sup>-1</sup>					S					S											
	SRM 2167											S										
	SRM 363												N									
	SRM 2165													S								
NC MIBK	ECRM 098-1	N					S: Existen diferencias significativas N: No existen diferencias significativas El color del fondo indica la técnica más precisa															
	ECRM 097-1		N																			
	SRM 365			N																		
	ECRM 098-1 + 0.5 : g g <sup>-1</sup>				N																	
	ECRM 098-1 + 2.0 : g g <sup>-1</sup>					N																

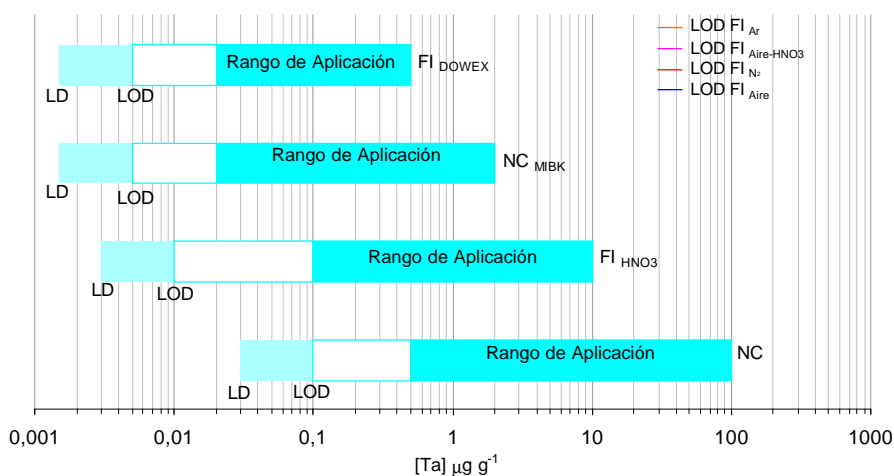


Figura 6.7.3. Límites analíticos y rango de aplicación establecido para cada una de las metodologías propuestas para la determinación de Ta en hierro y aceros de baja aleación.

El estudio de los datos presentados en la tabla 6.7.3 indica que no existen diferencias significativas entre las metodologías en las que se determina el Ta mediante los procedimientos basados en la separación analito - matriz ( $\text{NC}_{\text{MIBK}}$  y  $\text{FI}_{\text{DOWEX}}$ ), siendo estos métodos los más precisos. Por otra parte, tampoco se observan diferencias entre las metodologías en las que se determina el elemento mediante la introducción de disoluciones directas mediante NC y  $\text{FI}_{\text{HNO}_3}$ .

La comparación de los métodos desde el punto de vista de la sensibilidad se muestra en la figura 6.7.3. Los tres métodos más sensibles se corresponden con las metodologías en las que se introduce la muestra después de la separación del Ta mediante el proceso de intercambio iónico ( $\text{FI}_{\text{DOWEX}}$ ), con la que se determina el elemento después de la separación de la matriz con el sistema  $\text{NC}_{\text{MIBK}}$ , y con las que se introduce la muestra directamente en el sistema de FI utilizando como flujos portadores los gaseosos y el segmentado. Por último, las técnicas menos sensibles son, por este orden, la que se introduce la muestra directamente en el sistema ICP-MS utilizando la inyección de flujos con un flujo portador líquido, y la nebulización continua.

Del estudio comparativo para todas las metodologías desarrolladas para la determinación de Ta en hierros y aceros de baja aleación, puede obtenerse la siguiente relación:

Sensibilidad	
Precisión	$FI_{DOWEX} < FI_{GASES \text{ O } SEGMENTADO} < NC_{MIBK} > FI_{HNO3} > NC$ $FI_{DOWEX} < NC_{MIBK} >>> FI < NC$

#### 6.7.4. Circonio

En la tabla 6.7.4 se muestran los resultados estadísticos del test F obtenidos para el Zr, cuando se considera una probabilidad del 95%. La figura 6.7.4 muestra los límites analíticos obtenidos para cada metodología, así como el correspondiente rango de aplicación.

Tabla 6.7.4. Resultados obtenidos para el Zr cuando se comparan las distintas metodologías propuestas mediante el test F de Snedecor de una cola ( $F_{5,5,0,05} = 5,05$ ).

		SA			FI DOWEX					FI ELECTROLISIS					NC MIBK					FI HNO3							
		BCS 457/1	BCS 460/1	BCS 456/1	ECRM 098-1	ECRM 097-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	ECRM 098-1	ECRM 097-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 2166	ECRM 097-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 2166	SRM 2167	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 2166	SRM 2167	
NC	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>						S					N					S						N				
	SRM 365							S					N					S						N			
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>								S					N					S						N		
	SRM 2166														N						S					N	
	SRM 2167																					S					N
	BCS 457/1	S																									
	BCS 460/1		S																								
	BCS 456/1			S																							
FI HNO3	ECRM 097-1					S				N							S										
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>						S					N						S									
	SRM 365							S					N						N								
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>								S					S						S							
	SRM 2166														N						S						
	SRM 2167																						S				
NC MIBK	ECRM 098-1				N					N																	
	ECRM 097-1					N					N																
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>						N					S															
	SRM 365							N					N														
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>								N					N													
	SRM 2166														N												
FI ELECTROLISIS	ECRM 098-1				N																						
	ECRM 097-1					N																					
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>						S																				
	SRM 365							S																			
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>								N																		

S: Existen diferencias significativas  
N: No existen diferencias significativas  
El color de fondo indica la técnica más precisa



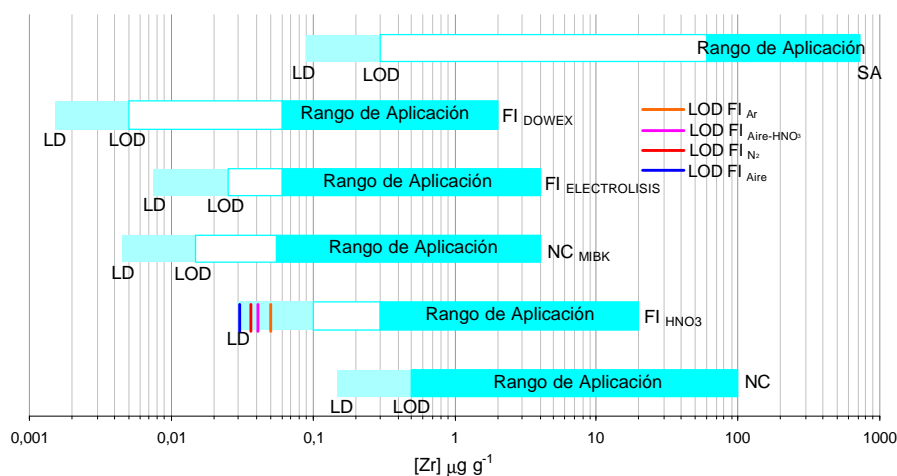


Figura 6.7.4. Límites analíticos y rango de aplicación establecido para cada una de las metodologías propuestas para la determinación de Zr en hierro y aceros de baja aleación.

El estudio de los datos estadísticos presentados en la tabla 6.7.4 indica que no existen diferencias significativas respecto a la precisión para la determinación de Zr, cuando se comparan las metodologías en las que se procede a la separación del analito de la matriz mediante los procedimientos basados en la extracción del hierro mediante el sistema NC<sub>MIBK</sub> y mediante el procedimiento de intercambio iónico con la resina DOWEX 1x8-100 (FI<sub>DOWEX</sub>). De igual forma, no se observan diferencias significativas entre los procedimientos en los que se recurre a la determinación del elemento sobre disoluciones directas mediante los métodos de NC y FI<sub>HNO3</sub> y cuando se procede a la separación electrolítica de la matriz (FI<sub>ELECTROLISIS</sub>). Se observa que estas tres metodologías son menos precisas que las anteriores.

La comparación, respecto a la precisión, entre el procedimiento en el que se realiza la determinación sobre muestra sólida y el resto de las metodologías, se encuentra limitada a los resultados estadísticos encontrados entre la NC y SA, ya que no se dispone de muestras sólidas con un contenido más bajo que permita la comparación con las demás metodologías. Los únicos resultados hallados indican que la determinación mediante el sistema de SA es el más impreciso para la determinación del Zr.

En cuanto a la sensibilidad, los mejores métodos son mediante separación del Zr de la matriz de hierro (por intercambio iónico con la resina Dowex 1-8x100, por electrolisis con cátodo de mercurio, y por extracción con el sistema MIBK/HCl), y aquellos en los que se lleva a cabo la determinación directa de la muestra empleando el sistema de FI con los flujos portadores gaseosos y mezcla gas-líquido (figura 6.7.4).

Por último, las metodologías menos sensibles son, por este orden, las que introducen directamente la muestra en estado líquido mediante el sistema de FI empleando el flujo portador líquido y el sistema de nebulización continua, y la que introduce la muestra, en estado sólido, empleando el sistema de SA.

Del estudio comparativo para todas las metodologías desarrolladas para la determinación de Zr en hierro y aceros de baja aleación, puede obtenerse la siguiente relación:

Sensibilidad	FI <sub>DOWEX</sub> > NC <sub>MIBK</sub> > FI <sub>ELECTROLISIS</sub> > FI <sub>GASES Y SEGMENTADO</sub> > FI <sub>HNO3</sub> > SA > NC					
Precisión	NC <sub>MIBK</sub> <> FI <sub>DOWEX</sub> >>> FI <sub>ELECTROLISIS</sub> <> FI <> NC >>> SA					

### 6.7.5. Hafnio

En la tabla 6.7.5 se muestran los resultados estadísticos del test F obtenidos para el Hf, cuando se considera una probabilidad del 95%. La figura 6.7.5 muestra los límites analíticos obtenidos para cada metodología, así como el correspondiente rango de aplicación.

Tabla 6.7.5. Resultados obtenidos para el Hf cuando se comparan las distintas metodologías propuestas mediante el test F de Snedecor de una cola ( $F_{5,5,0,05} = 5,05$ ).

		FI DOWEX					FI ELECTROLISIS					NC MIBK					FI HNO3				
		ECRM 097-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 361	ECRM 097-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 361	ECRM 097-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 361	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	SRM 361	SRM 363
NC	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>		S					S					N				N				
	SRM 365			N					N					S				N			
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>				S					S					S				N		
	SRM 361										S					S				N	
	SRM 363																				N
FI HNO3	ECRM 097-1	S					N					N									
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>		S					S					N								
	SRM 365			N					N					S							
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>				S					S					S						
	SRM 361										S					S					
NC MIBK	ECRM 097-1	N					N														
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>		N					N													
	SRM 365			S					N												
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>				N					N											
	SRM 361										N										
FI ELECTROLISIS	ECRM 097-1	N																			
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>		N																		
	SRM 365			N																	
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>				N																
S: Existen diferencias significativas; N: No existen diferencias significativas El color de fondo indica la técnica más precisa																					

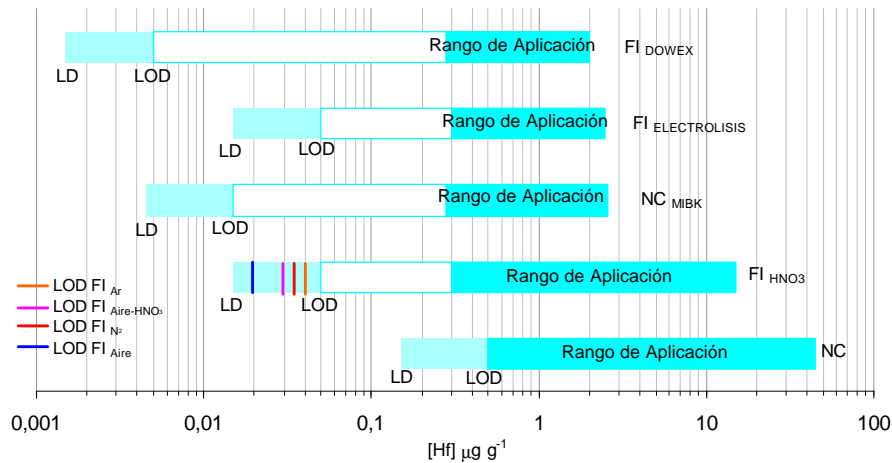


Figura 6.7.5. Límites analíticos y rango de aplicación establecido para cada una de las metodologías propuestas para la determinación de Hf en hierro y aceros de baja aleación.

El estudio de los datos estadísticos presentados en la tabla 6.7.5 indica que las metodologías más precisas, para la determinación de Hf, son las basadas en la separación entre la matriz de hierro y el elemento, no existiendo diferencias significativas entre las tres metodologías consideradas ( $NC_{MIBK}$ ,  $FI_{ELECTROLISIS}$ ,  $FI_{DOWEX}$ ).

Los procedimientos en los que se determina el Hf mediante introducción directa de la muestra en el ICP-MS, bien con el sistema de  $FI_{HNO_3}$  o bien mediante la NC, tampoco muestran diferencias significativas entre ellos, siendo menos precisos que en los que se lleva a cabo la separación entre el Hf y la matriz de hierro.

Las diferencias más importantes que se observan entre los métodos comparados están relacionadas con la sensibilidad. En la figura 6.7.5 se comprueba que la metodología más sensible es la que emplea la separación de la matriz de hierro mediante la resina Dowex 1-8x100. A continuación se encontrarían el sistema que emplea para la separación de hierro el método de extracción con disolventes MIBK/HCl y el basado en la determinación de hafnio mediante FI-ICP-MS utilizando como sistemas portadores de muestra los flujos gaseosos. Las siguientes son las metodologías en las que se emplea el sistema de inyección de flujos con un flujo portador líquido, para la introducción directa de la muestra o para su introducción después de la separación de la matriz de hierro por medio del proceso electrolítico; todas ellas tienen la misma sensibilidad. Por último, la metodología menos sensible es la que utiliza el sistema de nebulización continua como sistema de inyección de la muestra.

Del estudio comparativo para todas las metodologías desarrolladas para la determinación de Hf en hierro y aceros de baja aleación, puede obtenerse la siguiente relación:

Sensibilidad

$FI_{DOWEX} > NC_{MIBK} <> FI_{GASES \text{ o } SEGMENTADO} > FI_{ELECTROLISIS} <> FI_{HNO_3} > NC$

Precisión

$FI_{ELECTROLISIS} <> FI_{DOWEX} <> NC_{MIBK} >>> FI <> NC$

6.7.6. Wolframio

En la tabla 6.7.6 se muestran los resultados estadístico del test F obtenidos para el W, cuando se considera una probabilidad del 95%. La figura 6.7.6 muestra los límites analíticos obtenidos para cada metodología, así como el correspondiente rango de aplicación.

Figura 6.7.6. Resultados obtenidos para el W cuando se comparan las distintas metodologías propuestas mediante el test F de Snedecor de una cola ( $F_{5,5,0.05} = 5,05$ ).

		FI <sub>DOWEX</sub>				NC <sub>MIBK</sub>				FI <sub>HNO3</sub>			
		ECRM 098-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	ECRM 098-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>	ECRM 098-1	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>	SRM 365	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>
NC	ECRM 098-1	S				S				N			
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>		S				S				N		
	SRM 365			S				N				N	
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>				S				S				N
FI <sub>HNO3</sub>	ECRM 098-1	S				S							
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>		S				S						
	SRM 365			S				S					
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>				N				N				
NC <sub>MIBK</sub>	ECRM 098-1	N				S: Existen diferencias significativas; N: No existen diferencias significativas El color de fondo indica la técnica más precisa							
	ECRM 098-1 + 0,5 : g g <sup>-1</sup>		N										
	SRM 365			N									
	ECRM 098-1 + 2,0 : g g <sup>-1</sup>				N								

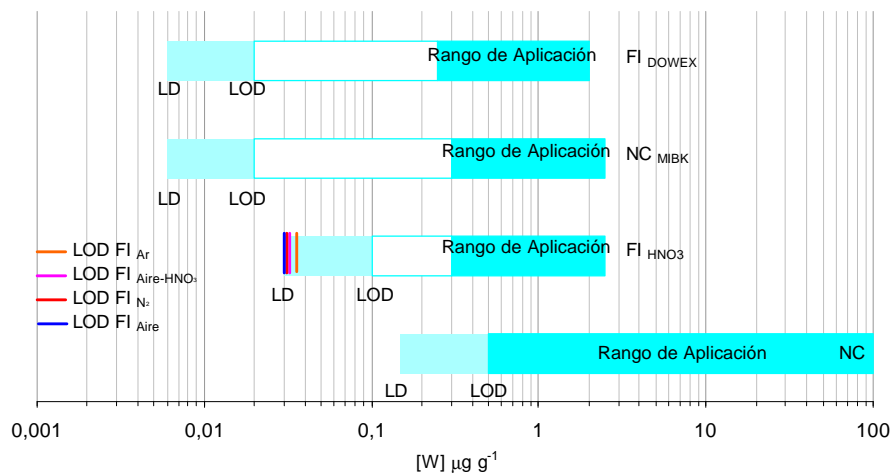


Figura 6.7.6. Límites analíticos y rango de aplicación establecido para cada una de las metodologías propuestas para la determinación de W en hierro y aceros de baja aleación.

El estudio de los datos presentados en la tabla 6.7.6 indica que no existen diferencias significativas entre las metodologías en las que se determina el W después de realizar la separación analito - matriz mediante los sistemas de extracción con disolventes ( $NC_{MIBK}$ ) e intercambio iónico ( $FI_{DOWEX}$ ), siendo estos dos procedimientos los que presentan mayor precisión de entre los cuatro comparados. Igualmente, tampoco se observan diferencias significativas entre los métodos en los que se lleva a cabo la determinación mediante la aportación directa de la muestra empleando los sistemas NC y FI.

La comparación de los métodos desde el punto de vista de la sensibilidad se muestra en la figura 6.7.6, donde se observa que los más sensibles se corresponden con las metodologías en la que se lleva a cabo la determinación de W después de la separación de la matriz mediante el proceso de intercambio iónico ( $FI_{DOWEX}$ ) y de extracción con disolventes ( $NC_{MIBK}$ ). Las metodologías en las que se lleva a cabo la determinación directa del analito empleando el sistema de FI con los portadores gaseosos y segmentado presentan sensibilidades ligeramente menores a las de los dos sistemas anteriores.

Las dos metodologías restantes, basadas en la introducción directa de la muestra en el ICP-MS mediante el sistema de inyección de flujos y el sistema de nebulización continua presentan, por este orden, la menor sensibilidad.

Del estudio comparativo para todas las metodologías desarrolladas para la determinación de W en hierro y aceros de baja aleación, puede obtenerse la siguiente relación:

Sensibilidad	$FI_{DOWEX} <> NC_{MIBK} <> FI_{GASES\ Y\ SEGMENTADO} >>> FI_{HNO_3} > NC$
Precisión	$FI_{DOWEX} <> NC_{MIBK} >>> FI <> NC$



---

## CONCLUSIONES

---





## CONCLUSIONES

Las conclusiones que se derivan de los ensayos realizados permiten conocer comparativamente las posibilidades de diferentes procedimientos de tratamiento de muestra y de distintos sistemas de aporte de muestra al plasma del Espectrómetro de Masas, resumiéndose en los siguientes puntos:

- 1.- La técnica de Espectrometría de Masas - ICP permite analizar elementos residuales en hierro y aceros con gran nivel de precisión y exactitud. Los procedimientos de tratamiento de las muestras, así como el sistema de aporte de muestra al plasma a emplear, vendrá condicionado tanto por las exigencias en cuanto a niveles de concentración a determinar como por la rapidez y precisión requeridas.
- 2.- La presencia de la matriz de hierro ejerce una influencia depresiva sobre las señales de los analitos, variando esta disminución en función de la cantidad de matriz de hierro. Esta influencia es significativa ( $>2\%$ ) a partir de concentraciones del  $0,02\%$  (m/v). Se puede minimizar seleccionando correctamente el flujo de nebulización y la potencia del plasma del ICP-MS, aunque este ajuste va en detrimento de la sensibilidad.
- 3.- El sistema de digestión por microondas en vasija cerrada, al requerir menor cantidad de reactivos para la puesta en disolución de las muestras y disminuir la manipulación a lo largo del proceso de disolución, minimiza los valores de los blancos, tanto en cuanto a las posibles contaminaciones como al contenido total de ácidos requeridos para la puesta en disolución de los elementos considerados de una manera cuantitativa.
- 4.- Los efectos de la inestabilidad instrumental o los debidos a los remanentes de la matriz de hierro, tanto cuando se minimiza su efecto variando los parámetros del plasma, como cuando se equiparan matrices, se controlan mediante el empleo de patrones internos convenientemente seleccionados.

- 5.- La selección apropiada de los parámetros de trabajo del equipo y la utilización de los estándares internos permite la calibración con disoluciones teóricas en las que se iguala el contenido de ácido y no se introduce la matriz de hierro (caso de la determinación directa de las disoluciones cuando se emplea el sistema de inyección de flujos).
- 6.- La presencia de pequeñas cantidades ácidas de  $\text{HNO}_3$  o  $\text{HCl}$  incrementan la señal hasta un factor de 1,25%, esta mejora se ha observado para la mayoría de elementos, siendo la mejor concentración 0,2-0,3M (indistintamente de cual sea el ácido empleado,  $\text{HNO}_3$  o  $\text{HCl}$ ).
- 7.- La aplicación de la Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo a disoluciones directas de aceros con un contenido de muestra del 0,1% (m/v) ( $<0,2\%$  de contenido total de sólidos disueltos en forma de nitratos o cloruros), utilizando como sistema de introducción de muestra la nebulización continua, permite determinar contenidos de Nb, Ta, Zr, Hf y W a partir de  $0,1 : \text{g g}^{-1}$ , mientras que para el B el límite de determinación se encuentra en  $2,0 : \text{g g}^{-1}$ .
- 8.- El empleo de un sistema de inyección de flujos, como sistema de aporte de muestra, permite la utilización de disoluciones con un contenido total de sólidos disueltos mayor. Así, al aplicar la técnica mediante la inyección de microvolúmenes de  $200 : \text{l}$ , se pueden analizar disoluciones que contienen 0,5% (m/v) de muestra ( $<1\%$  de contenido total de sólidos disueltos en forma de nitratos y cloruros), niveles imposibles de introducir mediante nebulización continua, ya que se producirían inmediatamente depósitos de sólidos en los orificios de los conos produciéndose la inestabilidad de la señal, con el consiguiente deterioro de los límites de determinación.

Mediante este sistema FIA los límites de detección mejoran más de 4 veces respecto a los obtenidos mediante nebulización continua, que se determinan sobre disoluciones 5 veces más diluidas.

- 9.-** La eliminación de la matriz de hierro mediante extracción con disolventes con el sistema MIBK/HCl permite emplear disoluciones equivalentes a un contenido mucho más alto de muestra y además al no tener cantidades apreciables de sólidos disueltos la sensibilidad es mayor; de ahí que los límites de determinación alcanzados a partir de disoluciones equivalentes a 2,5 (m/v) de muestra sean mejores a 13 veces respecto a los obtenidos a partir de disoluciones directas conteniendo 0,1 g de muestra en 100 ml. De entre los elementos estudiados el B se separa parcialmente con el hierro.
- 10.-** Con el sistema de extracción de la matriz de hierro con el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$  es posible el aislamiento cuantitativo del B. Su posterior determinación mediante dilución isotópica no sólo permite alcanzar niveles de cuantificación del orden de  $0,07 : \text{g g}^{-1}$ , sino que mejora notablemente la seguridad y precisión del método, obteniéndose RSD inferiores al 1% ( $=0,85\%$ ).
- 11.-** La microcélula desarrollada para la separación de la matriz mediante electrólisis con cátodo de mercurio permite realizar la separación de la misma sin prácticamente manipular la muestra, en un tiempo de 3 minutos, eliminando totalmente el hierro de la disolución y por tanto el efecto matriz. Además, el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,27M) presente no produce interferencias debido a que la determinación se realiza con microvolúmenes de muestra que minimizan su influencia. Los límites de determinación alcanzados son  $0,05 : \text{g g}^{-1}$  para el Zr y el Hf y del  $0,15 : \text{g g}^{-1}$  para el B, con precisiones en todos los casos mejores del 3,5%. El Nb, Ta y W se separan conjuntamente con la matriz.
- 12.-** El sistema *on-line* desarrollado para la separación de los analitos con la resina de intercambio iónico (Dowex 1x8-100) en medio HF y posterior elución con una mezcla  $\text{HNO}_3$ -HCl ha permitido automatizar todo el proceso. La separación y elución de los analitos se realiza rápida y eficazmente sin que se produzca la desestabilización de la resina, que permanece inalterable durante al menos 200 ciclos de utilización. Las disoluciones analizadas equivalen a un 5% (m/v) de muestra, con lo que los límites de determinación alcanzados se sitúan en niveles inferiores a  $0,02 : \text{g g}^{-1}$  para el Nb, Ta, Zr, Hf y W y con precisiones del orden del 4,0%. El B no se retiene cuantitativamente.

- 13.-** El Ar, aire o N<sub>2</sub> utilizados como flujos portadores en el sistema FIA reducen la dispersión de la muestra y aumentan la sensibilidad de los analitos, originándose unos picos más altos y estrechos. Es necesaria la adición inmediata de HNO<sub>3</sub> después de la primera fracción gaseosa, tras el empuje de la muestra, con el fin de mantener la forma del pico y reducir y/o eliminar los efectos de memoria.

La sensibilidad de la señal mejora en un factor de al menos 2,6 veces para Nb, Ta, Zr y Hf cuando se utiliza como portador el aire, 2,5 veces para el W cuando se emplea el N<sub>2</sub> y 1,8 veces para el B con el Ar. Se estima que este aumento se debe al incremento de la eficacia de transporte de la disolución, a la mejora del proceso de ionización, ya que prácticamente toda la energía se emplea en este proceso al reducirse considerablemente la energía empleada en los procesos de secado, evaporación y volatilización de los disolventes presentes en la muestra y a la reducción de la presencia de especies poliatómicas.

Las disoluciones analizadas son idénticas a las empleadas cuando se determinan los analitos por su inyección directa mediante el sistema de FI utilizando el HNO<sub>3</sub> como flujo portador, de manera que los límites de detección mejoran en un factor mayor a 1,2 respecto a los obtenidos en este caso. Las precisiones se mantienen por debajo del 3%, siendo independientes de cuál sea el flujo portador empleado.

- 14.-** El aumento de la sensibilidad se mantiene cuando se utiliza el flujo segmentado, además de reducirse los efectos de memoria, los cuales son similares a los que se obtienen con el flujo portador líquido (HNO<sub>3</sub>). La sensibilidad mejora en un factor mayor a 1,5 para todos los elementos, respecto a la obtenida cuando se inyecta la muestra mediante el sistema de inyección de flujos utilizando como flujo portador el HNO<sub>3</sub>. Así mismo, los límites de detección mejoran en un factor de 1,6 veces respecto al flujo portador líquido.

- 15.-** El sistema de ablación por chispa, empleando el ciclón diseñado, permite el análisis de muestras sólidas conductoras sin manipulación previa de las mismas. El ciclón permite controlar el tamaño de partícula y la cantidad de muestra que llega al plasma, evitando la deriva del sistema analítico al no producirse la deposición del material en el orificio de los conos y haciendo comparable la relación del flujo del aerosol con el obtenido cuando se emplea como sistema de introducción de muestra la nebulización continua.

Este procedimiento necesita de muestras de calibración tan comparables como sea posible a la muestra problema. En el método propuesto, las medidas realizadas sobre una serie de muestras correspondientes a Materiales de Referencia Certificados ha permitido establecer curvas de calibrado con coeficientes de correlación entre el 0,9970 y 0,9989 para rangos de concentraciones que varían desde contenidos iguales o inferiores a  $1 : \text{g g}^{-1}$  hasta del orden de varias décimas por ciento (%); y los límites de detección son comparables a los obtenidos para el sistema de introducción de muestra mediante nebulización continua, con precisiones, para concentraciones 10 veces el límite de detección, mejores al 4%.

- 16.-** La validación de los métodos se ha realizado mediante el análisis de Muestras de Referencia Certificadas para aquellos elementos en los que ha sido posible disponer de certificados adecuados. Para elementos que no se dispone de MRC se ha llevado a cabo un estudio de recuperaciones sobre un hierro de alta pureza. No obstante, las muestras de hierro con una pureza del 100% no existen, con lo que los límites de detección obtenidos pueden considerarse superiores a los realmente proporcionados por los métodos.

- 17.-** El estudio estadístico realizado permite indicar que ninguna de las metodologías desarrolladas se desvía significativamente de las concentraciones certificadas. Todas las metodologías propuestas presentan unas desviaciones estándar relativas de reproducibilidad intralaboratorio ( $RSD_{RW}$ ) inferiores a los propuestos por Horwitz, y por tanto inferiores a los propuestos por la IUPAC, la ISO y la BS.

La comparación de los métodos entre sí permite establecer como métodos más precisos los basados en la separación de la matriz mediante extracción con disolventes, y como más sensible el que utiliza la determinación del analito mediante dilución isotópica mediante el sistema ICP-MS para el B, y las metodologías basadas en la separación mediante MIBK/HCl o con la resina de intercambio iónico Dowex 1x8-100, para el resto de los elementos propuestos.

- 18.-** Aunque este estudio se ha limitado al análisis del B, Nb, Ta, Zr, Hf y W, por ser elementos que presentan dificultades de determinación mediante los métodos convencionales, todas las conclusiones son perfectamente extrapolables a muchos otros elementos de interés no sólo en hierros y aceros de baja aleación, sino también a otros materiales relacionados con la industria siderúrgica, como son los aceros aleados, ferroaleaciones, chatarras, escorias, polvos de acería, etc.

- 19.-** El conjunto de digestión mediante horno microondas y determinación de la composición mediante Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo es una unión entre sistemas idónea que alcanza las exigencias que impone la industria metalúrgica, como son: mínimo tiempo para la preparación de la muestra, bajo consumo de reactivos, utilización de técnicas analíticas multielementales de alta sensibilidad, gran dinamismo y flexibilidad en el procedimiento, así como obtención de resultados analíticos precisos y exactos en los rangos de concentraciones requeridos.

---

**ANEXO A**

---





## ANEXO A

- $C_c$ : Concentración certificada del analito estudiado, expresada en %
- $s_c$ : Desviación estándar certificada
- $C_{1 \text{ ó } 2}$ : Concentración del analito considerado obtenida el 1<sup>er</sup> ó 2<sup>o</sup> día, expresada en %
- $s_{1 \text{ ó } 2}$ : Desviación estándar obtenida el 1<sup>er</sup> ó 2<sup>o</sup> día
- $s_{1-2}$ : Desviación estándar obtenida entre días
- $t_{1-2}$ : t experimental resultante de la comparación de los resultados obtenidos en dos días diferentes
- S: SI hay diferencias significativas
- N: NO hay diferencias significativas
- $t_{\text{lab-cert}}$ : t experimental resultante de la comparación de los resultados del laboratorio con los certificados;
- FD: No hay suficientes datos para su cálculo en el certificado de la muestra de referencia
- \*: Concentración determinada por extrapolación sobre la curva de calibración utilizada.
- #: Concentración determinada después de llevar a cabo la dilución correspondiente.
- PB: Punto bajo de la curva de calibrado.
- PA: Punto alto de la curva de calibrado
- <LOD: Concentración del analito menor a la concentración determinable por la metodología propuesta

**Nota:** Las concentraciones en todas las tablas están expresadas en %.

## A.1 RESULTADOS PARA EL BORO

## A.1.1 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua

Tabla A.1.1 Resultados obtenidos para el B cuando se determina mediante NC

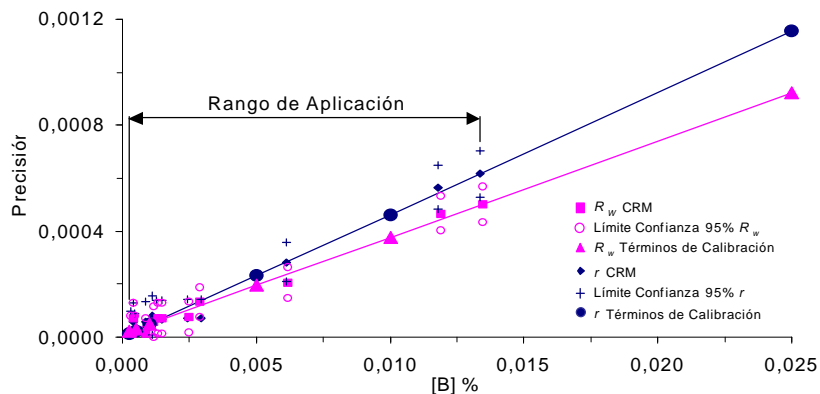
Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,00001</i> )	-	<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
JSS 002-2	0,00005	-	<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
SRM 365	( <i>0,00013</i> )	-	<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )	-	0,00028	0,00001	0,00029	0,00001	0,00001	1,61	N	0,00029±0,00001	FD	-
SRM 2166	0,0004	-	0,00043	0,00001	0,000044	0,00001	0,00001	1,69	N	0,00044±0,00001	FD	-
SRM 361	0,00037	-	0,00041	0,00002	0,00045	0,00002	0,00003	2,08	N	0,00043±0,00003	FD	-
SRM 2165	0,0009	-	0,00085	0,00002	0,00086	0,00003	0,00001	0,34	N	0,00086±0,00002	FD	-
SRM 2167	( <i>0,0010</i> )	-	0,00113	0,00003	0,00116	0,00003	0,00002	1,27	N	0,00115±0,00003	FD	-
SRM 363	( <i>0,0010</i> )	-	0,00128 <sup>\$</sup>	0,00002	0,00131 <sup>\$</sup>	0,00001	0,00003	2,67	N	0,00130±0,00003	FD	-
BCS 456/1	0,0015	0,0002	0,00147	0,00002	0,00144	0,00003	0,00003	1,86	N	0,00146±0,00003	0,13	N
BCS 457/1	0,0025	0,0002	0,00245	0,00003	0,00249	0,00003	0,00003	1,65	N	0,00247±0,00003	0,22	N
BCS 460/1	0,0028	0,0002	0,00291	0,00002	0,00285	0,00004	0,00005	2,43	N	0,00288±0,00005	0,53	N
BCS 458/1	0,0061	0,0002	0,00612	0,00010	0,00622	0,00006	0,00009	1,51	N	0,00617±0,00010	0,09	N
BCS 459/1	0,0118	0,0005	0,0118	0,0002	0,0120	0,0003	0,0002	1,10	N	0,0119±0,0003	0,04	N
SRM 364	( <i>0,0140</i> )	-	0,0134	0,0002	0,0136	0,0002	0,0002	1,56	N	0,0135±0,0002	FD	-

\$: Concentración concordante con los resultados obtenidos por *Kuss y col., (1992a)*<sup>1</sup>

<sup>\$</sup>: Concentración concordante con los resultados obtenidos por Kuss y col., (1992a)<sup>1</sup>

Tabla A.1.2 Valores de  $r$  y  $R_w$  del B cuando se determina mediante NC

Muestra	$C_c$	$C_o$	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$
ECRM 098-1	(<0,00001)	<LOD	-	-	-	-
JSS 002-2	0,00005	<LOD	-	-	-	-
SRM 365	(0,00013)	<LOD	-	-	-	-
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,00028	0,00002	0,00002	2,99	2,64
SRM 2166	0,0004	0,00043	0,00002	0,00004	1,29	1,68
SRM 361	0,00037	0,00041	0,00006	0,00007	4,88	5,22
SRM 2165	0,0009	0,00085	0,00006	0,00001	2,44	0,55
SRM 2167	(0,0010)	0,00113	0,00008	0,00006	2,55	1,85
SRM 363	(0,0010)	0,00128	0,00007	0,00007	1,81	2,00
BCS 456/1	0,0015	0,00147	0,00007	0,00007	1,57	1,78
BCS 457/1	0,0025	0,00245	0,00007	0,00007	1,02	1,07
BCS 460/1	0,0028	0,00291	0,00007	0,00013	0,85	1,63
BCS 458/1	0,0061	0,00612	0,00028	0,00021	1,63	1,18
BCS 459/1	0,0118	0,0118	0,00057	0,00047	1,70	1,39
SRM 364	(0,0140)	0,0134	0,0006	0,0005	1,63	1,31



$$r = 0,04619 c + 0,000001; \text{ Coeficiente de correlación: } 0,990$$

$$R_w = 0,03614 c + 0,00006; \text{ Coeficiente de correlación: } 0,991$$

Figura A.1.1 Relación lineal entre la concentración de B y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC

Tabla A.1.3 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC)

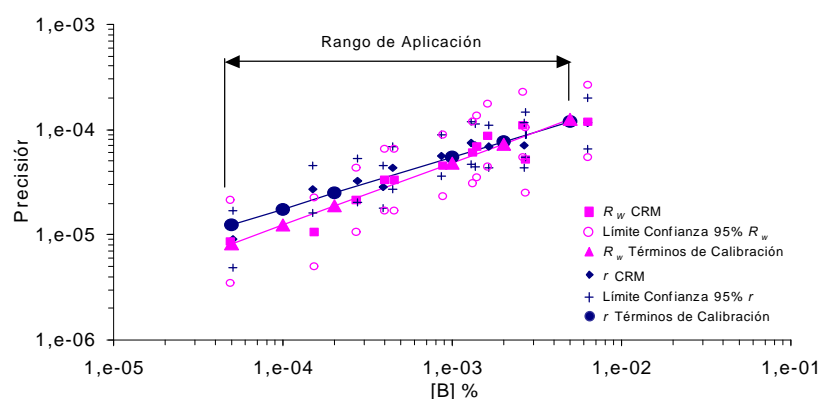
[B] punto de calibración	$r$	$R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>	RSD <sub>(teórico)</sub>
0,00025	0,000013	0,000025	1,78	3,51	6,97
0,00050	0,000024	0,000034	1,71	2,39	6,28
0,00100	0,000047	0,000052	1,67	1,83	5,66
0,00500	0,000232	0,000196	1,64	1,39	4,44
0,01000	0,000463	0,000377	1,64	1,33	4,00
0,02500	0,001156	0,000919	1,63	1,30	3,48

### A.1.2 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras

Tabla A.1.4 Resultados obtenidos para el B cuando se determina mediante FI <sub>HNO3</sub>												
Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		$\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,00001</i> )	-	<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
JSS 002-2	0,00005	-	0,000051	0,000002	0,000047	0,000002	0,000002	1,77	N	0,000049±0,000003	FD	-
SRM 365	( <i>0,00013</i> )	-	0,00015	0,00001	0,00016	0,00001	0,000004	0,86	N	0,00015±0,00001	FD	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )	-	0,00028	0,00001	0,00027	0,00001	0,00001	1,06	N	0,00027±0,00001	FD	-
SRM 2166	0,0004	-	0,00045	0,00002	0,00046	0,00002	0,00001	1,34	N	0,00046±0,00002	FD	-
SRM 361	0,00037	-	0,00039	0,00001	0,00041	0,00001	0,00001	2,50	N	0,00040±0,00001	FD	-
SRM 2165	0,0009	-	0,00087	0,00002	0,00089	0,00002	0,00002	1,37	N	0,00088±0,00002	FD	-
SRM 2167	( <i>0,0010</i> )	-	0,00130	0,00003	0,00133	0,00003	0,00002	1,39	N	0,00132±0,00003	FD	-
SRM 363	( <i>0,0010</i> )	-	0,00137 <sup>\$</sup>	0,00003	0,00140 <sup>\$</sup>	0,00003	0,00002	1,52	N	0,00139±0,00003	FD	-
BCS 456/1	0,0015	0,0002	0,00165	0,00002	0,00160	0,00003	0,00003	2,19	N	0,00163±0,00003	0,69	N
BCS 457/1	0,0025	0,0002	0,00266	0,00002	0,00260	0,00003	0,00004	2,65	N	0,00263±0,00004	0,73	N
BCS 460/1	0,0028	0,0002	0,00271	0,00003	0,00274	0,00001	0,00002	1,32	N	0,00272±0,00003	0,42	N
BCS 458/1	0,0061	0,0002	0,00630*	0,00004	0,00636*	0,00002	0,00004	2,29	N	0,00633±0,00005	0,93	N
\$: Concentración concordante con los resultados obtenidos por Kuss y col. (1992a)												

Tabla A.1.5 Valores de  $r$  y  $R_w$  del B cuando se determina mediante  $FI_{HNO_3}$ 

Muestra	$C_c$	$C_o$	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$
ECRM 098-1	(<0,00001)	<LOD	-	-	-	-
JSS 002-2	0,00005	0,000051	0,000007	0,000007	4,56	4,81
SRM 365	(0,00013)	0,00015	0,00002	0,00002	4,85	2,39
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,00028	0,00003	0,00002	4,17	2,78
SRM 2166	0,0004	0,00045	0,00004	0,00003	3,42	2,59
SRM 361	0,00037	0,00039	0,00003	0,00003	2,56	2,96
SRM 2165	0,0009	0,00087	0,00006	0,00005	2,30	1,82
SRM 2167	(0,0010)	0,00130	0,00007	0,00006	2,04	1,61
SRM 363	(0,0010)	0,00137	0,00007	0,00007	1,83	1,77
BCS 456/1	0,0015	0,00165	0,00007	0,00009	1,46	1,91
BCS 457/1	0,0025	0,00266	0,00007	0,00011	0,94	1,50
BCS 460/1	0,0028	0,00271	0,00009	0,00005	1,16	0,67
BCS 458/1	0,0061	0,00630	0,00011	0,00012	0,64	0,67



$\log r = 0,55499 \log c - 2,61322$ ; Coeficiente de correlación: 0,961

$\log R_w = 0,62779 \log c - 2,43944$ ; Coeficiente de correlación: 0,957

Figura A.1.2 Relación logarítmica entre la concentración de B y  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante  $FI_{HNO_3}$

Tabla A.1.6 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración ( $\text{FI}_{\text{HNO}_3}$ )

[B] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$\text{RSD}_{(r)}$	$\text{RSD}_{(Rw)}$	$\text{RSD}_{(\text{teórico})}$
0,00005	0,000010	0,000007	7,06	5,12	8,88
0,00010	0,000015	0,000011	5,19	3,96	8,00
0,00020	0,000022	0,000017	3,81	3,06	7,21
0,00100	0,000053	0,000048	1,86	1,68	5,66
0,00200	0,000077	0,000073	1,37	1,30	5,10
0,00500	0,000129	0,000131	0,91	0,92	4,44



### A.1.3 Determinación de las muestras mediante ID-ICP-MS después de la separación de la matriz de hierro con el sistema Acetilacetona/ $\text{CHCl}_3$

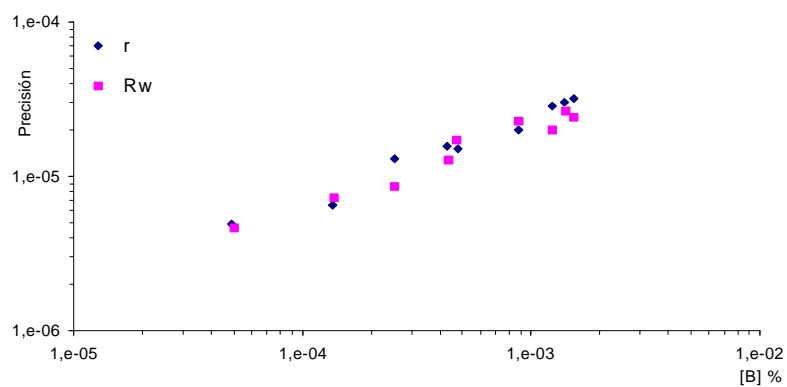
Tabla A.1.7 Resultados obtenidos para el B cuando se determina mediante ID

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		$\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
JSS 002-2	0,00005	-	0,000049	0,000002	0,000051	0,000001	0,000002	1,94	N	0,000050±0,000002	FD	-
SRM 365	(0,00013)	-	0,000135	0,000002	0,000138	0,000002	0,000003	2,04	N	0,000137±0,000003	FD	-
ECRM 097-1	(<0,0010)	-	0,000254	0,000005	0,000250	0,000005	0,000003	1,17	N	0,000252±0,000005	FD	-
SRM 2166	0,0004	-	0,000431	0,000006	0,000437	0,000005	0,000004	1,53	N	0,000434±0,000006	FD	-
SRM 361	0,00037	-	0,000378	0,000005	0,000369	0,000006	0,000006	1,97	N	0,000374±0,000007	FD	-
SRM 2165	0,0009	-	0,000877	0,000007	0,000889	0,000009	0,000008	1,78	N	0,000883±0,000010	FD	-
SRM 2167	(0,0010)	-	0,00124	0,000010	0,00125	0,000010	0,000007	1,22	N	0,00125±0,000011	FD	-
SRM 363	(0,0010)	-	0,001401 <sup>§</sup>	0,000011	0,001414 <sup>§</sup>	0,000015	0,000009	1,26	N	0,001408±0,000014	FD	-
BCS 456/1	0,0015	0,0002	0,001536	0,000011	0,001548	0,000015	0,000008	1,10	N	0,001542±0,000014	0,17	N
§: Concentración concordante con los resultados obtenidos por Kuss y col. (1992a)												

§: Concentración concordante con los resultados obtenidos por Kuss y col. (1992a)

Tabla A.1.8 Valores de  $r$  y  $R_w$  del B cuando se determina mediante ID

Muestra	$C_c$	$C_o$	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
JSS 002-2	0,00005	0,000049	0,000005	0,000005	3,53	3,29
SRM 365	(0,00013)	0,000135	0,000007	0,000007	1,71	1,90
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000254	0,000013	0,000009	1,80	1,22
SRM 2166	0,0004	0,000431	0,000016	0,000013	1,29	1,03
SRM 361	0,00037	0,000378	0,000015	0,000017	1,40	1,64
SRM 2165	0,0009	0,000877	0,000020	0,000023	0,80	0,91
SRM 2167	(0,0010)	0,00124	0,000028	0,000020	0,81	0,57
SRM 363	(0,0010)	0,001401	0,000030	0,000027	0,76	0,67
BCS 456/1	0,0015	0,001536	0,000032	0,000024	0,73	0,55



**$\log r = 0,55574 \log c - 2,94425$ ; Coeficiente de correlación: 0,988**  
 **$\log R_w = 0,50474 \log c - 3,16564$ ; Coeficiente de correlación: 0,967**

Figura A.1.3 Relación logarítmica entre la concentración de B y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante ID

### A.1.4 Determinación de B, después de separar la matriz mediante electrolisis con cátodo de mercurio, por FI-ICP-MS

Tabla A.1.9 Resultados obtenidos para el B cuando se determina mediante FI ELECTROLISIS

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,00001</i> )	-	<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
JSS 002-2	0,00005	-	0,000050	0,000002	0,000054	0,000003	0,000002	1,51	N	0,000052±0,000003	FD	-
SRM 365	0,00013	-	0,00014	0,00001	0,00015	0,00001	0,00001	1,76	N	0,00015±0,00001	FD	-
ECRM 097-1	<0,0010	-	0,00028	0,00001	0,00029	0,00001	0,00001	2,56	N	0,00028±0,00001	FD	-
SRM 2166	0,0004	-	0,00044	0,00001	0,00045	0,00001	0,00001	1,81	N	0,00045±0,00001	FD	-
SRM 361	0,00037	-	0,00041	0,00002	0,00043	0,00002	0,00002	1,45	N	0,00042±0,00002	FD	-
SRM 2165	0,0009	-	0,00088	0,00002	0,00084	0,00002	0,00003	2,08	N	0,00086±0,00003	FD	-
SRM 2167	0,0010	-	0,00146	0,00002	0,00142	0,00003	0,00003	1,57	N	0,00144±0,00003	FD	-
SRM 363	0,0010	-	0,00139 <sup>§</sup>	0,00003	0,00142 <sup>§</sup>	0,00003	0,00002	1,57	N	0,00140±0,00003	FD	-
BCS 456/1	0,0015	0,0002	0,00151	0,00002	0,00154	0,00002	0,00002	1,67	N	0,00153±0,00003	0,06	N
BCS 457/1	0,0025	0,0002	0,00247	0,00004	0,00241	0,00003	0,00004	2,32	N	0,00244±0,00005	0,14	N
BCS 460/1	0,0028	0,0002	0,00282	0,00004	0,00289	0,00004	0,00005	1,97	N	0,00286±0,00006	0,09	N
§: Concentración concordante con los resultados obtenidos por Kuss y col. (1992a)												

§: Concentración concordante con los resultados obtenidos por Kuss y col. (1992a)

Tabla A.1.10 Valores de  $r$  y  $R_w$  del B cuando se determina mediante FI ELECTROLISIS

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )
ECRM 098-1	(<0,00001)	<LOD	-	-	-	-
JSS 002-2	0,00005	0,000050	0,00001	0,00001	4,93	4,31
SRM 365	0,00013	0,00014	0,00002	0,00002	4,77	5,08
ECRM 097-1	<0,0010	0,00028	0,00002	0,00003	2,09	3,57
SRM 2166	0,0004	0,00044	0,00002	0,00002	1,51	1,80
SRM 361	0,00037	0,00041	0,00006	0,00005	4,78	4,04
SRM 2165	0,0009	0,00088	0,00006	0,00007	2,27	3,01
SRM 2167	0,0010	0,00146	0,00006	0,00007	1,43	1,80
SRM 363	0,0010	0,00139	0,00007	0,00007	1,81	1,65
BCS 456/1	0,0015	0,00151	0,00007	0,00006	1,53	1,39
BCS 457/1	0,0025	0,00247	0,00010	0,00012	1,46	1,74
BCS 460/1	0,0028	0,00280	0,00012	0,00014	1,55	1,73

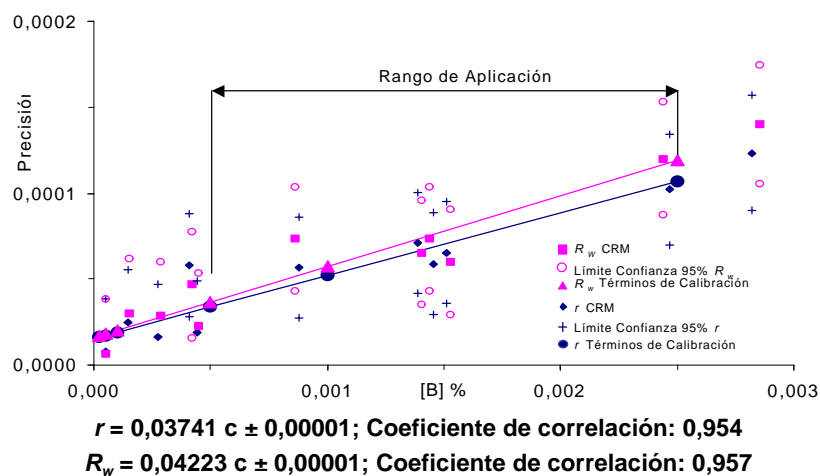


Figura A.1.4 Relación lineal entre la concentración de B y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante FI<sub>ELECTROLISIS</sub>

Tabla A.1.11 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (FI<sub>ELECTROLISIS</sub>)

[B] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>	RSD <sub>(teórico)</sub>
0,000025	0,000015	0,000015	20,07	21,73	9,86
0,000050	0,000016	0,000016	11,02	11,61	8,88
0,000100	0,000017	0,000019	6,17	6,55	8,00
0,000500	0,000032	0,000035	2,29	2,50	6,28
0,001000	0,000051	0,000057	1,81	2,00	5,66
0,002500	0,000107	0,000120	1,52	1,70	4,93

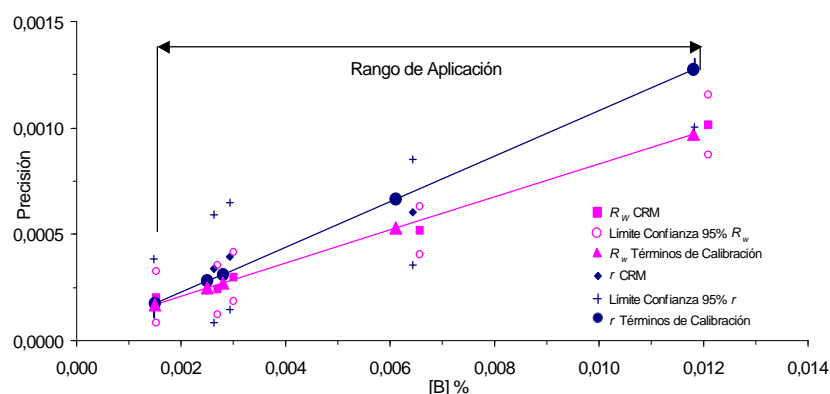
### A.1.5 Determinación de B, sobre muestra sólida, mediante el sistema de ablación por chispa-ICP-MS

Tabla A.1.12 Resultados obtenidos para el B cuando se determina mediante SA

Muestra	CERTIFICADOS		ENCONTRADOS					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>						
							t <sub>1-2</sub>	S/N	t <sub>lab-cert</sub>	S/N		
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,00001</i> )	-	PB	-	PB	-	-	-	-	-	-	-
BCS 456/1	0,0015	0,0002	0,0015	0,0001	0,0016	0,0001	0,00007	2,74	N	0,0015±0,0001	0,12	N
BCS 457/1	0,0025	0,0002	0,0026	0,0001	0,0028	0,0002	0,00008	0,99	N	0,0027±0,0002	0,64	N
BCS 460/1	0,0028	0,0002	0,0029	0,0001	0,0031	0,0002	0,00011	1,24	N	0,0030±0,0002	0,61	N/S
BCS 458/1	0,0061	0,0002	0,0064	0,0002	0,0067	0,0003	0,00018	1,32	N	0,0066±0,0003	1,57	N
BCS 459/1	0,0118	0,0005	PA	-	PA	-	-	-	-	-	-	-

Tabla A.1.13 Valores de  $r$  y  $R_w$  del B cuando se determina mediante SA

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )
ECRM 098-1	(<0,00001)	<LOD	-	-	-	-
BCS 456/1	0,0015	0,0015	0,0001	0,00020	2,98	4,73
BCS 457/1	0,0025	0,0026	0,0003	0,00024	4,52	3,15
BCS 460/1	0,0028	0,0029	0,0004	0,00030	4,78	3,53
BCS 458/1	0,0061	0,0064	0,0006	0,00052	3,31	2,80
BCS 459/1	0,0118	0,0118	0,0013	0,00101	3,90	2,96



$$r = 1,10659 c + 0,00001; \text{Coeficiente de correlación: } 0,988$$

$$R_w = 0,07767 c + 0,00005; \text{Coeficiente de correlación: } 0,995$$

Figura A.1.5 Relación lineal entre la concentración de B y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante SA

Tabla A.1.14 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (SA)

[B] punto de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,0015	0,0002	0,00017	4,10	4,01	5,32
0,0025	0,0003	0,00025	3,97	3,50	4,93
0,0028	0,0003	0,00027	3,95	3,42	4,84
0,0061	0,0007	0,00053	3,85	3,06	4,31
0,0118	0,0013	0,00097	3,81	2,91	3,90

## A.2 RESULTADOS PARA EL NIOBIO

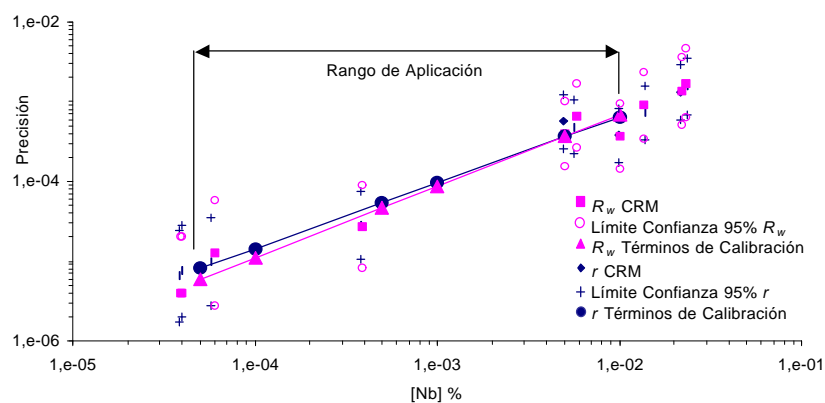
## A.2.1 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua

Tabla A.2.1 Resultados obtenidos para el Nb cuando se determina mediante NC

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>						
								t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0005</i> )	-	0,000039	0,000002	0,000041	0,000002	0,000002	1,47	N	0,000040±0,000002	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00005</i> )	-	0,000040	0,000002	0,000038	0,000002	0,000001	1,41	N	0,000039±0,000002	FD	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )	-	0,000060	0,000003	0,000064	0,000003	0,000003	1,79	N	0,000062±0,000003	FD	-
SRM 2165	0,0004	-	0,00038	0,00001	0,00039	0,00002	0,00001	1,26	N	0,00039±0,00001	FD	-
SRM 2166	0,005	-	0,0049	0,0002	0,0051	0,0003	0,0001	1,04	N	0,0050±0,0002	FD	-
BCS 456/1	0,006	0,001	0,0057	0,0002	0,0060	0,0002	0,0002	2,07	N	0,0058±0,0003	0,31	N
SRM 2167	0,0095	0,0003	0,0099	0,0001	0,0101	0,0002	0,0001	1,13	N	0,0100±0,0002	FD	-
BCS 459/1	0,014	0,002	0,0138*	0,0003	0,0133*	0,0004	0,0003	1,59	N	0,0136±0,0004	0,10	N
BCS 457/1	0,022	0,001	0,0235*	0,0006	0,0226*	0,0007	0,0006	1,72	N	0,0230±0,0008	1,36	N
SRM 361	0,022	-	0,0218*	0,0005	0,0225*	0,0006	0,0005	1,63	N	0,0222±0,0006	FD	-

Tabla A.2.2 Valores de r y R<sub>w</sub> del Nb cuando se determina mediante NC

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,0005)	0,000039	0,00001	0,000005	4,85	4,14
SRM 365	(<0,00005)	0,000040	0,00001	0,000004	4,33	3,63
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000060	0,00001	0,00001	4,21	4,57
SRM 2165	0,0004	0,00038	0,00003	0,00003	2,63	2,44
SRM 2166	0,005	0,0049	0,0006	0,0004	4,08	2,83
BCS 456/1	0,006	0,0057	0,0005	0,0007	3,01	4,06
SRM 2167	0,0095	0,0099	0,0004	0,0004	1,34	1,29
BCS 459/1	0,014	0,0138	0,0007	0,0009	1,86	2,35
BCS 457/1	0,022	0,0235	0,0016	0,0017	2,35	2,63
SRM 361	0,022	0,0218	0,0013	0,0014	2,13	2,18



$\log r = 0,88044 \log c - 1,42973$ ; Coeficiente de correlación: 0,993

$\log R_w = 0,90872 \log c - 1,35244$ ; Coeficiente de correlación: 0,993

Figura A.2.1 Relación logarítmica entre la concentración de Nb y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC

Tabla A.2.3 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC)

[Nb] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )	RSD (teórico)
0,00005	0,00001	0,00001	4,29	3,88	8,88
0,00010	0,00001	0,00001	3,95	3,64	8,00
0,00050	0,00005	0,00004	3,26	3,14	6,28
0,00100	0,00008	0,00008	3,00	2,95	5,66
0,00500	0,00035	0,00036	2,48	2,55	4,44
0,01000	0,00064	0,00068	2,28	2,39	4,00



## A.2.2 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras

Tabla A.2.4 Resultados obtenidos para el Nb cuando se determina mediante FI  $\text{HNO}_3$

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
	ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000040	0,000002	0,000042	0,000002	0,000002	1,85	N	0,000041±0,000002	FD
SRM 365	( <i>&lt;0,00005</i> )	-	0,000040	0,000002	0,000043	0,000002	0,000002	1,70	N	0,000041±0,000003	FD	
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )		0,000060	0,000002	0,000063	0,000004	0,000002	1,31	N	0,000061±0,000003	FD	
SRM 2165	0,0004	-	0,00037	0,00001	0,00039	0,00001	0,00001	2,03	N	0,00038±0,00001	FD	
SRM 2166	0,005		0,00480	0,00004	0,00491	0,00006	0,00008	2,64	N	0,00485±0,00008	FD	
BCS 456/1	0,006	0,001	0,0059*	0,0001	0,0059	0,0001	0,00004	0,60	N	0,0059±0,0001	0,08	N

Tabla A.2.5 Valores de  $r$  y  $R_w$  del Nb cuando se determina mediante FI  $\text{HNO}_3$

Muestra	$C_c$	$C_o$	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )
ECRM 098-1	(<0,0005)	0,000040	0,000005	0,000006	4,38	4,98
SRM 365	(<0,00005)	0,000040	0,000006	0,000006	5,00	4,89
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000060	0,000006	0,00001	3,59	3,59
SRM 2165	0,0004	0,00037	0,000028	0,000029	2,70	2,75
SRM 2166	0,005	0,0048*	0,0001	0,00023	0,84	1,65
BCS 456/1	0,006	0,0059*	0,0003	0,00010	1,85	0,60

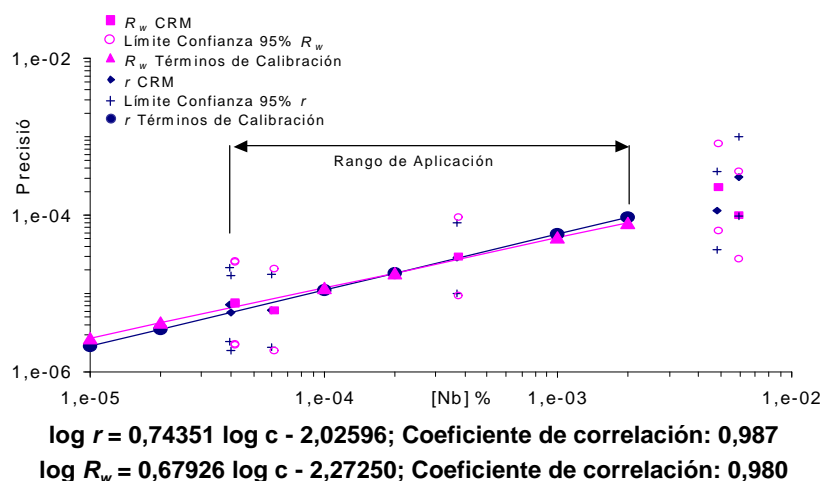


Figura A.2.2 Relación logarítmica entre la concentración de Nb y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante FI  $\text{HNO}_3$

Tabla A.2.6 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración ( $Fl_{HNO_3}$ )

[Nb] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,00001	0,000002	0,000002	6,38	7,58	11,31
0,00002	0,000003	0,000003	5,34	6,07	10,19
0,00010	0,000010	0,000010	3,53	3,62	8,00
0,00020	0,000017	0,000016	2,96	2,90	7,21
0,00100	0,000055	0,000049	1,96	1,73	5,66
0,00200	0,000093	0,000078	1,64	1,38	5,10

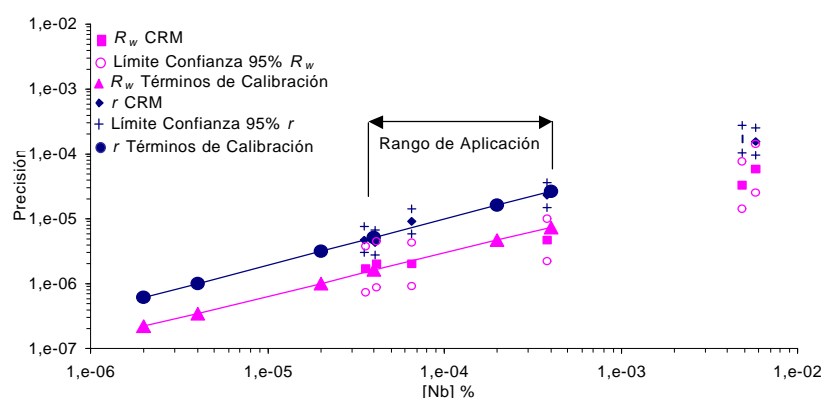
### A.2.3 Determinación de Nb, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl, mediante ICP-MS

Tabla A.2.7 Resultados obtenidos para el Nb cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
SRM 365	(<0,00005)		0,000035	0,000002	0,000036	0,000002	0,0000006	0,63	N	0,000036±0,000002	FD	
ECRM 098-1	(<0,0005)		0,000041	0,000002	0,000042	0,000002	0,000001	0,68	N	0,000041±0,000002	FD	
ECRM 097-1	(<0,0010)		0,000065	0,000003	0,000066	0,000003	0,000001	0,37	N	0,000066±0,000003	FD	
SRM 2165	0,0004		0,000381	0,000008	0,000379	0,000008	0,000002	0,35	N	0,000380±0,000008	FD	
SRM 2166	0,005		0,00485*	0,00006	0,00487	0,00008	0,00001	0,29	N	0,00486±0,00007	FD	
BCS 456/1	0,006	0,001	0,00578	0,00006	0,00581	0,00005	0,00002	0,72	N	0,00579±0,00005	0,21	N

Tabla A.2.8 Valores de  $r$  y  $R_w$  del Nb cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
SRM 365	(<0,00005)	0,000035	0,000005	0,000002	4,81	1,65
ECRM 098-1	(<0,0005)	0,000041	0,000004	0,000002	3,76	1,72
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000065	0,000009	0,000002	4,95	1,07
SRM 2165	0,0004	0,000381	0,000023	0,000005	2,15	0,43
SRM 2166	0,005	0,00485*	0,00017	0,00003	1,24	0,24
BCS 456/1	0,006	0,00578	0,00016	0,00006	0,95	0,37



$\log r = 0,70516 \log c - 2,18720$ ; Coeficiente de correlación: 0,996  
 $\log R_w = 0,66197 \log c - 2,88559$ ; Coeficiente de correlación: 0,985

Figura A.2.3 Relación logarítmica entre la concentración de Nb y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Tabla A.2.9 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC<sub>MIBK</sub>)

[Nb] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>	RSD <sub>(teórico)</sub>
0,000002	0,000001	0,0000002	11,00	3,88	14,41
0,000004	0,000001	0,0000003	8,96	3,07	12,99
0,000020	0,000003	0,0000010	5,58	1,78	10,19
0,000040	0,000005	0,0000016	4,55	1,41	9,18
0,000200	0,000016	0,0000046	2,83	0,82	7,21
0,000400	0,000026	0,0000073	2,31	0,65	6,49

## A.2.4 Determinación de Nb, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS

Tabla A.2.10 Resultados obtenidos para el Nb cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

DOWEX

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000033	0,000001	0,000035	0,000002	0,000002	1,93	N	0,000034±0,000002	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00005</i> )		0,000038	0,000002	0,000041	0,000002	0,000002	1,64	N	0,000039±0,000002	FD	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )		0,000054	0,000003	0,000058	0,000002	0,000003	1,99	N	0,000056±0,000003	FD	-
ECRM098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>p</sub>		0,000053	0,000003	0,000050	0,000002	0,000003	1,79	N	0,000051±0,000003	FD	-
ECRM098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>s</sub>		0,000084	0,000004	0,000089	0,000004	0,000004	1,51	N	0,000086±0,000005	FD	-
ECRM098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup> <sub>p</sub>		0,00021	0,00001	0,00022	0,00001	0,00001	1,63	N	0,00021±0,00001	FD	-
ECRM098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup> <sub>s</sub>		0,00026	0,00001	0,00024	0,00001	0,00001	2,20	N	0,00025±0,00001	FD	-

S: Adición realizada sin pasar la muestra ECRM 098-1 por la resina;  
P: Adición realizada después de pasar la muestra ECRM 098-1 por la resina

Tabla A.2.11 Valores de  $r$  y  $R_w$  del Nb cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,0005)	0,000033	0,000004	0,000005	4,22	4,92
SRM 365	(<0,00005)	0,000038	0,000004	0,000005	4,17	4,35
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000054	0,000007	0,000008	4,81	4,85
ECRM098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>p</sub>	0,000053	0,000007	0,000007	4,90	4,78
ECRM098-1 <sub>(AD)</sub>	0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>s</sub>	0,000084	0,000011	0,000010	4,82	4,23
ECRM098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup> <sub>p</sub>	0,00021	0,000029	0,000028	4,99	4,70
ECRM098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup> <sub>s</sub>	0,00026	0,000027	0,000028	3,74	3,93

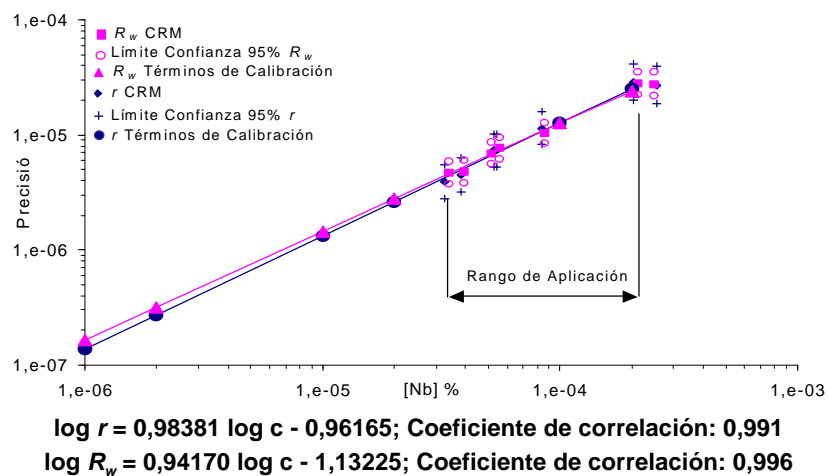


Figura A.2.4 Relación logarítmica entre la concentración de Nb y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Tabla A.2.12 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (FI<sub>DOWEX</sub>)

[Nb] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )	RSD (teórico)
0,000001	0,0000001	0,0000002	4,83	5,83	16,00
0,000002	0,0000003	0,0000003	4,77	5,60	14,41
0,000010	0,0000013	0,0000014	4,65	5,10	11,31
0,000020	0,0000026	0,0000028	4,60	4,90	10,19
0,000100	0,0000127	0,0000126	4,48	4,46	8,00
0,000200	0,0000251	0,0000242	4,43	4,28	7,21

## A.2.5 Determinación de Nb, sobre muestra sólida, mediante el sistema de ablación por chispa-ICP-MS

Tabla A.2.13 Resultados obtenidos para el Nb cuando se determina mediante SA

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
	ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		PB	-	PB	-	-	-	-	-	-
BCS 456/1	0,006	0,001	0,0059	0,0002	0,0063	0,0002	0,0002	2,37	N	0,0061±0,0003	0,06	N
BCS 459/1	0,014	0,002	0,0145	0,0004	0,0136	0,0004	0,0007	2,68	N	0,0140±0,0007	0,24	N
BCS 457/1	0,022	0,001	0,0219	0,0008	0,0235	0,0009	0,0012	2,45	N	0,0227±0,0012	0,12	N
BCS 458/1	0,052	0,003	0,0513	0,0012	0,0527	0,0021	0,0010	1,03	N	0,0520±0,0018	0,22	N
BCS 460/1	0,066	0,004	PA	-	PA	-	-	-	-	-	-	-

Tabla A.2.14 Valores de  $r$  y  $R_w$  del Nb cuando se determina mediante SA

Muestra	$C_c$	$C_o$	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$
ECRM 098-1	<0,0005	0,000033	-	-	-	-
BCS 456/1	0,006	0,0059	0,0004	0,0007	2,67	3,97
BCS 459/1	0,014	0,0145	0,0012	0,0019	2,97	4,84
BCS 457/1	0,022	0,0219	0,0022	0,0033	3,57	5,10
BCS 458/1	0,052	0,0513	0,0033	0,0028	2,25	1,92
BCS 460/1	0,066	0,0660	-	-	-	-

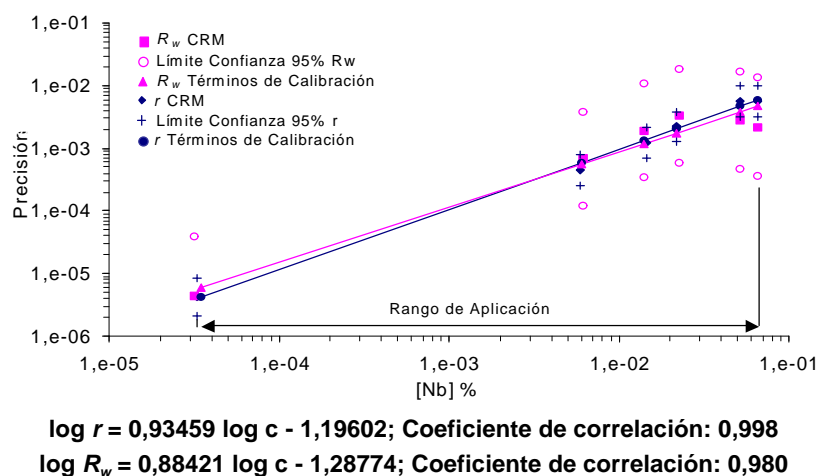


Figura A.2.5 Relación logarítmica entre la concentración de Nb y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante SA

Tabla A.2.15 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (SA)

[Nb] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,000035	0,000004	0,000006	4,40	5,98	9,37
0,006	0,0005	0,00055	3,14	3,29	4,32
0,014	0,0012	0,00118	2,97	2,99	3,80
0,022	0,0018	0,00176	2,89	2,83	3,55
0,052	0,0040	0,00378	2,73	2,57	3,12
0,066	0,0050	0,00466	2,69	2,50	3,01



## A.3 RESULTADOS PARA EL TÁNTALO

## A.3.1 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua

Tabla A.3.1 Resultados obtenidos para el Ta cuando se determina mediante NC

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>						
								t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,00005</i> )		<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	FD	-	
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000041	0,000002	0,000039	0,000001	0,000002	2,01	N	0,000040±0,000002	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00005</i> )		0,000051	0,000002	0,000048	0,000002	0,000002	1,58	N	0,000050±0,000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000053	0,000002	0,000056	0,000003	0,000002	1,47	N	0,000054±0,000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup>		0,00021	0,00001	0,00022	0,00001	0,00001	1,34	N	0,00021±0,00001	FD	-
SRM 2167	( <i>0,002</i> )		0,0021	0,0001	0,0020	0,0001	0,0001	1,85	N	0,0020±0,0001	FD	-
SRM 363	( <i>0,004</i> )		0,0039	0,0002	0,0038	0,0002	0,0001	0,95	N	0,0038±0,0002	FD	-
SRM 2165	0,004		0,0039	0,0002	0,0037	0,0001	0,0001	1,28	N	0,0038±0,0002	FD	-
SRM 2166	0,011		0,0109*	0,0004	0,0103*	0,0003	0,0004	2,22	N	0,0106±0,0005	FD	-
SRM 361	0,020		0,0185*	0,0004	0,0192*	0,0004	0,0005	2,17	N	0,0189±0,0005	FD	-

Tabla A.3.2 Valores de r y R<sub>w</sub> del Ta cuando se determina mediante NC

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,00005)	<LOD	-	-	-	
ECRM 097-1	(<0,0005)	0,000041	0,000005	0,000005	4,65	4,71
SRM 365	(<0,00005)	0,000052	0,000007	0,000006	4,83	4,39
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000053	0,00001	0,000006	3,95	3,70
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup>	0,00021	0,00003	0,00002	4,89	3,72
SRM 2167	(0,002)	0,0021	0,0002	0,0003	3,85	4,68
SRM 363	(0,004)	0,0039	0,0005	0,0003	4,54	2,76
SRM 2165	0,004	0,0039	0,0005	0,0003	4,44	3,09
SRM 2166	0,011	0,0109*	0,0010	0,0012	3,36	4,08
SRM 361	0,020	0,0185*	0,0010	0,0013	1,89	2,50

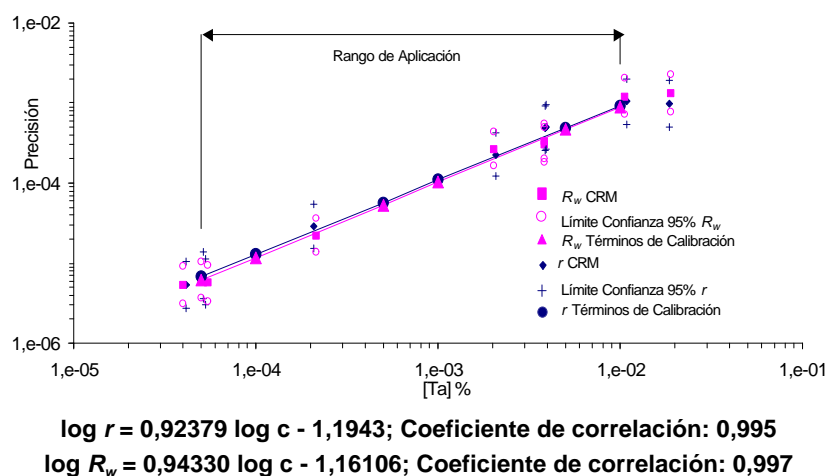


Figura A.3.1 Relación logarítmica entre la concentración de Ta y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC

Tabla A.3.3 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC)

[Ta] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )	RSD (teórico)
0,00005	0,00001	0,000006	4,84	4,28	8,88
0,00010	0,00001	0,000012	4,59	4,11	8,00
0,00050	0,00006	0,000053	4,06	3,75	6,28
0,00100	0,00011	0,000102	3,85	3,61	5,66
0,00500	0,00048	0,000466	3,41	3,29	4,44
0,01000	0,00091	0,000896	3,23	3,17	4,00

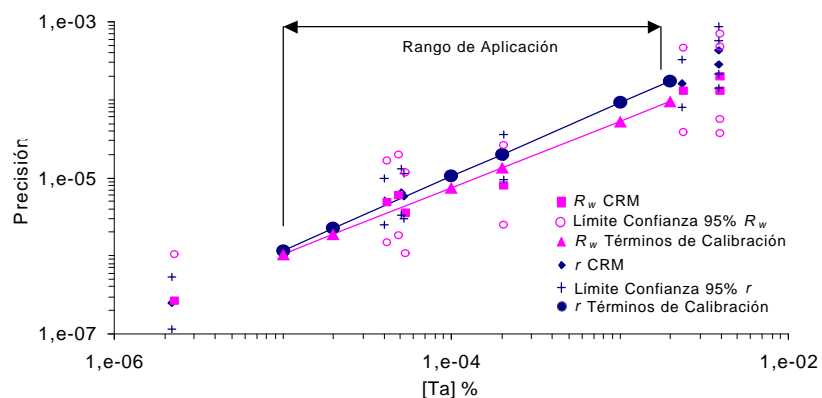
### A.3.2 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras

Tabla A.3.4 Resultados obtenidos para el Ta mediante FIA <sup>HNO<sub>3</sub></sup>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
	ECRM 098-1	( <i>&lt;0,00005</i> )		0,0000022	0,0000001	0,0000023	0,0000001	0,0000001	1,71	N	0,0000023±0,0000001	FD
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000040	0,000002	0,000043	0,000002	0,000002	1,62	N	0,000041±0,000002	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00005</i> )		0,000050	0,000002	0,000047	0,000003	0,000002	1,52	N	0,000049±0,000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000053	0,000002	0,000055	0,000002	0,000001	1,13	N	0,000054±0,000002	FD	
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup>		0,00021	0,000007	0,00020	0,000007	0,000003	0,72	N	0,00020±0,00001	FD	-
SRM 2167	( <i>0,002</i> )		0,0023*	0,0001	0,0024*	0,0001	0,00005	1,00	N	0,0024±0,0001	FD	-
SRM 363	( <i>0,004</i> )		0,0039*	0,0001	0,0040*	0,0002	0,00005	0,63	N	0,0039±0,0001	FD	-
SRM 2165	0,004		0,0039*	0,0002	0,0040*	0,0002	0,0001	0,67	N	0,0039±0,0002	FD	-

Tabla A.3.5 Valores de r y R<sub>w</sub> del Ta cuando se determina mediante FI <sup>HNO<sub>3</sub></sup>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,00005)	0,0000022	0,0000002	0,0000003	3,94	4,16
ECRM 097-1	(<0,0005)	0,000040	0,000005	0,000005	4,37	4,21
SRM 365	(<0,00005)	0,000050	0,000006	0,000006	4,59	4,34
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000053	0,000006	0,000004	3,89	2,37
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup>	0,00021	0,00002	0,00001	3,17	1,39
SRM 2167	(0,002)	0,0023*	0,0002	0,0001	2,47	1,99
SRM 363	(0,004)	0,0039*	0,0003	0,0001	2,56	1,20
SRM 2165	0,004	0,0039*	0,0004	0,0002	3,95	1,81



$\log r = 0,94387 \log c - 1,20866$ ; Coeficiente de correlación: 0,997  
 $\log R_w = 0,84911 \log c - 1,72981$ ; Coeficiente de correlación: 0,990

Figura A.3.2 Relación logarítmica entre la concentración de Ta y la  $r$  y la  $R_w$  cuando se determina mediante  $FI_{HNO_3}$

Tabla A.3.6 Valores aproximados de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración ( $FI_{HNO_3}$ )

[Ta] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,00001	0,000001	0,000001	4,17	3,74	11,31
0,00002	0,000002	0,000002	4,01	3,37	10,19
0,00010	0,000010	0,000007	3,67	2,64	8,00
0,00020	0,000020	0,000013	3,53	2,38	7,21
0,00100	0,000094	0,000053	3,22	1,87	5,66
0,00200	0,000175	0,000095	3,10	1,68	5,10

### A.3.3 Determinación de Ta, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl, mediante ICP-MS

Tabla A.3.7 Resultados obtenidos para el Ta cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
	ECRM 098-1	( <i>&lt;0,00005</i> )		0,0000023	0,0000001	0,0000022	0,0000001	0,0000001	2,00	N	0,0000023±0,0000001	FD
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000038	0,000002	0,000037	0,000002	0,000001	0,92	N	0,000038±0,000002	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00005</i> )		0,000048	0,000002	0,000051	0,000002	0,0000012	1,62	N	0,000050±0,000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000053	0,000003	0,000053	0,000002	0,000001	0,47	N	0,000053±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup>		0,00020	0,000008	0,00020	0,00001	0,000003	0,51	N	0,00020±0,000009	FD	-
SRM 2167	( <i>0,002</i> )		0,0021*	0,0001	0,0020*	0,0001	0,00003	0,76	N	0,0021±0,0001	FD	-
SRM 2165	0,004		0,0037*	0,0002	0,0038*	0,0002	0,00003	0,39	N	0,0038±0,0001	FD	-
SRM 363	( <i>0,004</i> )		0,0042*	0,0001	0,0040*	0,0002	0,0001	1,19	N	0,0041±0,0002	FD	-

Tabla A.3.8 Valores de *r* y *R<sub>w</sub>* del Ta cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad <i>r</i>	Reproducibilidad <i>R<sub>w</sub></i>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,00005)	0,0000023	0,0000002	0,0000003	3,27	4,16
ECRM 097-1	(<0,0005)	0,000038	0,000005	0,000003	4,80	2,43
SRM 365	(<0,00005)	0,000048	0,000006	0,000006	4,63	4,42
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000053	0,000007	0,000002	4,87	1,07
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup>	0,00020	0,00002	0,000008	4,15	1,34
SRM 2167	(0,002)	0,0021*	0,0003	0,0002	4,76	1,70
SRM 2165	0,004	0,0037*	0,0004	0,0001	4,09	0,94
SRM 363	(0,004)	0,0042*	0,0003	0,0003	2,71	2,48

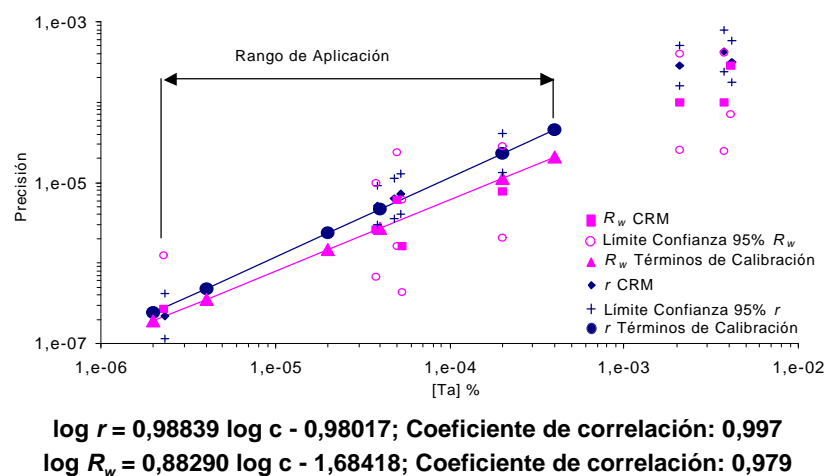


Figura A.3.3 Relación logarítmica entre la concentración de Ta y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Tabla A.3.9 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC<sub>MIBK</sub>)

[Ta] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )	RSD (teórico)
0,000002	0,0000002	0,0000002	4,31	3,40	14,41
0,000004	0,0000005	0,0000004	4,27	3,13	12,99
0,000020	0,000002	0,000002	4,19	2,60	1019
0,000040	0,000005	0,000003	4,16	2,39	9,18
0,000200	0,000023	0,000011	4,08	1,98	7,21
0,000400	0,000046	0,000021	4,05	1,83	6,49

### A.3.4 Determinación de Ta, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS

Tabla A.3.10 Resultados obtenidos para el Ta cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>						
	t <sub>1-2</sub>	S/N	t <sub>lab-cert</sub>	S/N								
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,00005</i> )		0,0000022	0,0000001	0,0000022	0,0000001	0,0000001	1,10	N	0,0000022±0,0000001	FD	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000038	0,000001	0,000039	0,000002	0,0000007	0,83	N	0,000039±0,000002	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00005</i> )		0,000047	0,000002	0,000049	0,000002	0,000001	0,75	N	0,000048±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>		0,000050	0,000002	0,000052	0,000002	0,000001	0,67	N	0,000051±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>		0,000053	0,000002	0,000054	0,000002	0,000001	0,53	N	0,000053±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>		0,00020	0,00001	0,00021	0,00001	0,000005	1,38	N	0,00020±0,00001	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>		0,00021	0,00001	0,00021	0,00001	0,000002	0,57	N	0,00021±0,00001	FD	-
S: Adición realizada sin pasar la muestra ECRM 098-1 por la resina;												
P: Adición realizada después de pasar la muestra ECRM 098-1 por la resina												

Tabla A.3.11 Valores de *r* y *R<sub>w</sub>* del Ta cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad <i>r</i>	Reproducibilidad <i>R<sub>w</sub></i>	RSD ( <i>r</i> )	RSD ( <i>R<sub>w</sub></i> )
ECRM 098-1	(<0,00005)	0,0000021	0,0000003	0,0000002	4,87	2,89
ECRM 097-1	(<0,0005)	0,000038	0,000004	0,000002	3,81	1,83
SRM 365	(<0,00005)	0,000047	0,000006	0,000004	4,31	2,71
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>	0,000050	0,000006	0,000002	4,14	1,62
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>	0,000053	0,000007	0,000002	4,57	1,24
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>	0,00020	0,00002	0,00001	3,63	2,46
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>	0,00021	0,00002	0,00001	3,65	1,13

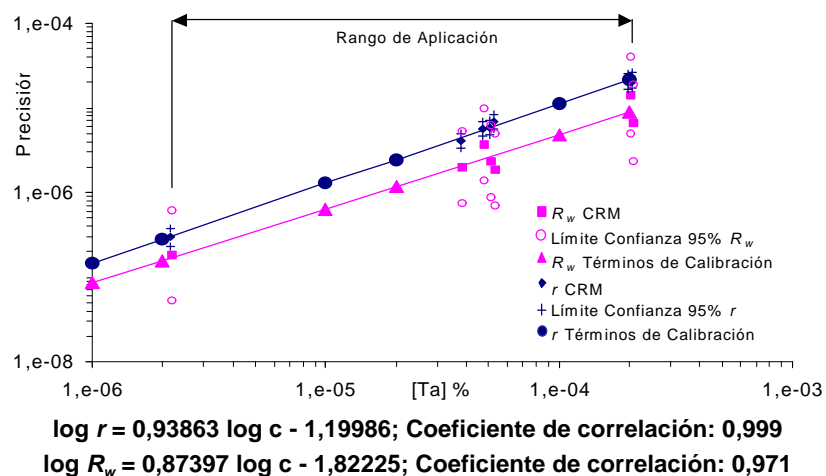


Figura A.3.4 Relación logarítmica entre la concentración de Ta y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Tabla A.3.12 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (FI<sub>DOWEX</sub>)

[Ta] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )	RSD (teórico)
0,000001	0,0000001	0,0000001	5,21	3,03	16,00
0,000002	0,0000002	0,0000002	4,99	2,78	14,41
0,000010	0,0000013	0,0000006	4,52	2,27	11,31
0,000020	0,0000025	0,0000012	4,33	2,08	10,19
0,000100	0,0000111	0,0000048	3,93	1,70	8,00
0,000200	0,0000213	0,0000088	3,76	1,56	7,21



## A.4 RESULTADOS PARA EL CIRCONIO

## A.4.1 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua

Tabla A.4.1 Resultados obtenidos para el Zr cuando se determina mediante NC

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0001</i> )		<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )		<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
ECRM 098-1 <sub>AD</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000056	0,000003	0,000055	0,000003	0,000001	0,80	N	0,000056±0,000003	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00001</i> )		0,000070	0,000003	0,000068	0,000003	0,000001	0,80	N	0,000069±0,000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>AD</sub>	+2 : g g <sup>-1</sup>		0,00021	0,000004	0,00022	0,000004	0,000008	0,42	N	0,00021±0,000007	FD	-
SRM 2166	0,0004		0,00040	0,00002	0,00042	0,00002	0,00001	1,13	N	0,00041±0,00002	FD	-
SRM 2167	(0,004)		0,0038	0,0002	0,0039	0,0002	0,0002	1,34	N	0,0039±0,0002	FD	-
BCS 457/1	0,006	0,001	0,0058	0,0002	0,0056	0,0001	0,0001	1,50	N	0,0057±0,0002	0,20	N
BCS 460/1	0,006	0,001	0,0058	0,0002	0,0057	0,0001	0,0001	0,83	N	0,0057±0,0001	0,23	N
SRM 361	0,009		0,0109*	0,0002	0,0104	0,0003	0,0004	2,13	N	0,0106±0,0004	FD	-
BCS 456/1	(0,026)		0,0200*	0,0004	0,0206	0,0004	0,0005	1,99	N	0,0203±0,0005	FD	-

Tabla A.4.2 Valores de r y R<sub>w</sub> del Zr cuando se determina mediante NC

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,0001)	<LOD	-	-	-	-
ECRM 097-1	(<0,0010)	<LOD	-	-	-	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000056	0,000007	0,000003	4,47	2,12
SRM 365	(<0,00001)	0,000070	0,000009	0,000004	4,61	2,06
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2 : g g <sup>-1</sup>	0,00021	0,000010	0,000023	1,75	3,79
SRM 2166	0,0004	0,00040	0,00005	0,00003	4,69	2,86
SRM 2167	(0,004)	0,0038	0,0004	0,0003	4,06	3,06
BCS 457/1	0,006	0,0058	0,0005	0,0003	2,86	2,03
BCS 460/1	0,006	0,0058	0,0004	0,0002	2,61	1,20
SRM 361	0,009	0,0109*	0,0007	0,0010	2,24	3,42
BCS 456/1	(0,026)	0,0200*	0,0011	0,0013	2,00	2,26

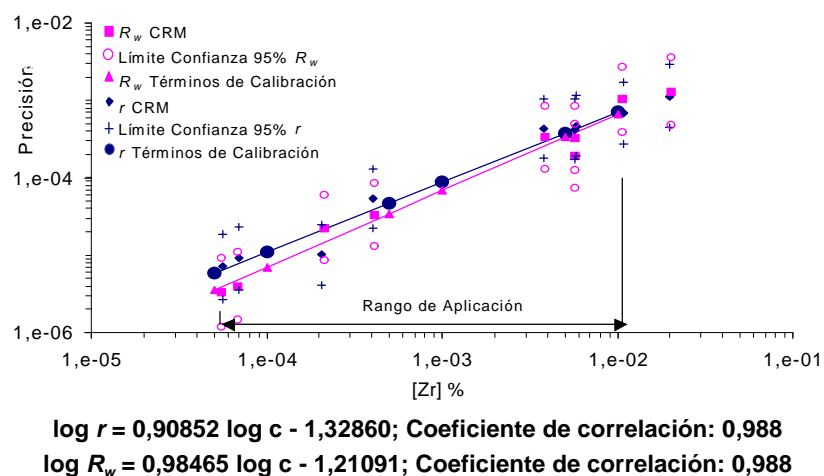


Figura A.4.1 Relación logarítmica entre la concentración de Zr y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC

Tabla A.4.3 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC)

[Zr] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )	RSD (teórico)
0,00005	0,000006	0,000002	4,10	2,53	8,88
0,00010	0,000011	0,000004	3,85	2,50	8,00
0,00050	0,000047	0,000025	3,32	2,44	6,28
0,00100	0,000088	0,000053	3,12	2,42	5,66
0,00500	0,000381	0,000300	2,69	2,36	4,44
0,01000	0,000715	0,000634	2,53	2,33	4,00

### A.4.2 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras

Tabla A.4.4 Resultados obtenidos para el Zr cuando se determina mediante FI <sub>HNO3</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0001</i> )		<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )		0,000031	0,000001	0,000033	0,000001	0,000001	2,03	N	0,000032±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000056	0,000001	0,000058	0,000001	0,000002	2,06	N	0,000057±0,000002	-	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00001</i> )		0,000067	0,000002	0,000070	0,000003	0,000002	1,69	N	0,000069±0,000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup>		0,00021	0,00001	0,00020	0,00001	0,00001	1,66	N	0,00020±0,00001	FD	-
SRM 2166	0,0004		0,00043	0,00002	0,00045	0,00002	0,00001	1,34	N	0,00044±0,00002	FD	-
SRM 2167	( <i>0,004</i> )		0,0040*	0,0001	0,0041	0,0001	0,00005	0,84	N	0,0040±0,0001	FD	-

Tabla A.4.5 Valores de *r* y *R<sub>w</sub>* del Zr cuando se determina mediante FI <sub>HNO3</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad <i>r</i>	Reproducibilidad <i>R<sub>w</sub></i>	RSD ( <i>r</i> )	RSD ( <i>R<sub>w</sub></i> )
ECRM 098-1	(<0,0001)	<LOD	-	-	-	-
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000031	0,000003	0,000004	3,77	4,47
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000056	0,000004	0,000004	2,36	2,68
SRM 365	(<0,00001)	0,000067	0,000006	0,000006	2,99	3,26
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup>	0,00021	0,00002	0,00002	3,14	2,88
SRM 2166	0,0004	0,00043	0,00006	0,00004	4,88	3,24
SRM 2167	(0,004)	0,0040*	0,0002	0,0001	1,65	1,28

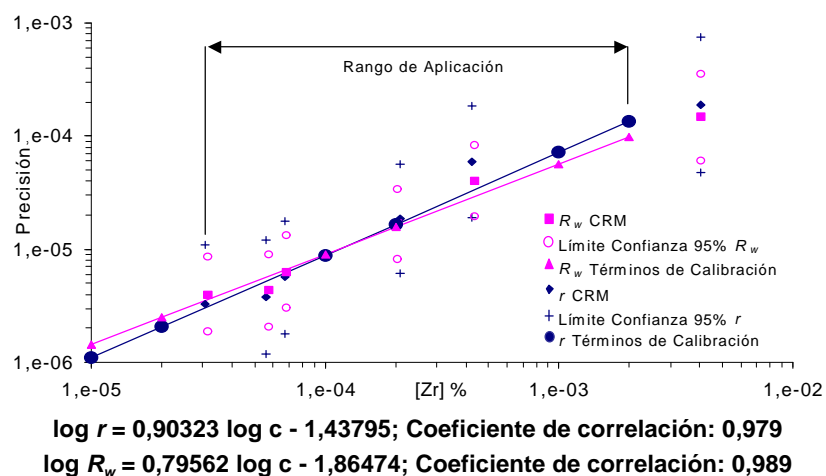


Figura A.4.2 Relación logarítmica entre la concentración de Zr y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante FI<sub>HNO3</sub>

Tabla A.4.6 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (FI<sub>HNO3</sub>)

[Zr] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )	RSD (teórico)
0,00001	0,000001	0,000001	3,93	5,07	11,31
0,00002	0,000002	0,000002	3,67	4,40	10,19
0,00010	0,000009	0,000009	3,14	3,17	8,00
0,00020	0,000017	0,000016	2,94	2,75	7,21
0,00100	0,000071	0,000056	2,52	1,98	5,66
0,00200	0,000133	0,000097	2,35	1,72	5,10

### A.4.3 Determinación de Zr, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl, mediante ICP-MS

Tabla A.4.7 Resultados obtenidos para el Zr cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>						
								t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0001</i> )		0,0000055	0,0000002	0,0000057	0,0000002	0,0000001	1,34	N	0,0000056±0,0000002	FD	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )		0,000029	0,000001	0,000031	0,000001	0,000001	1,79	N	0,000030±0,000002	FD	-
ECRM 098-1	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000056	0,000001	0,000058	0,00001	0,000002	2,08	N	0,000057±0,000002	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00001</i> )		0,000065	0,000002	0,000068	0,000002	0,000002	1,67	N	0,000066±0,000003	FD	-
ECRM 098-1	+2,0 : g g <sup>-1</sup>		0,00021	0,00001	0,00022	0,00001	0,00001	1,47	N	0,00021±0,00001	FD	-
SRM 2166	0,0004		0,00042	0,00002	0,00040	0,00001	0,00001	1,39	N	0,00041±0,00002	FD	-
SRM 2167	( <i>0,004</i> )		0,0040*	0,0001	0,0040*	0,0002	0,00003	0,34	N	0,0040±0,0001	FD	-

Tabla A.4.8 Valores de r y R<sub>w</sub> del Zr cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,0001)	0,0000055	0,0000004	0,0000004	2,79	2,54
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000029	0,000004	0,000004	4,68	4,81
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000056	0,000004	0,000005	2,74	3,23
SRM 365	(<0,00001)	0,000065	0,000006	0,000006	3,22	3,21
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup>	0,00021	0,00002	0,00002	3,21	2,67
SRM 2166	0,0004	0,00042	0,00006	0,00004	4,85	3,48
SRM 2167	(0,004)	0,0040*	0,0002	0,00007	1,79	0,65

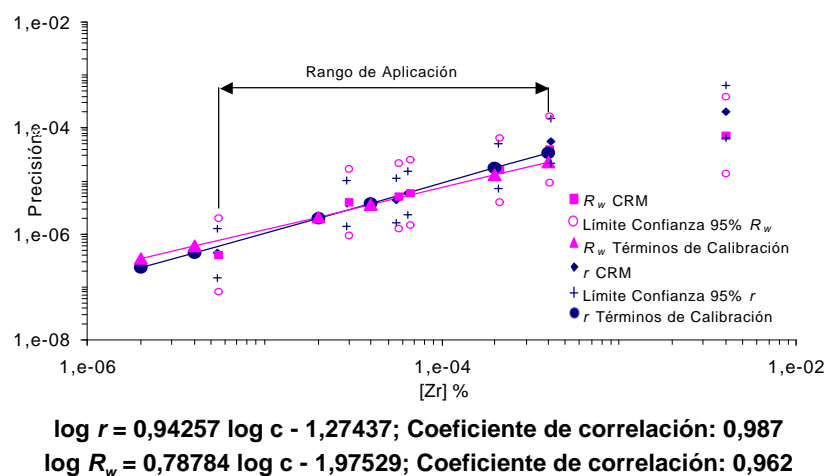


Figura A.4.3 Relación logarítmica entre la concentración de Zr y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Tabla A.4.9 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC<sub>MIBK</sub>)

[Zr] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>	RSD <sub>(teórico)</sub>
0,000002	0,0000002	0,0000003	3,99	6,05	14,41
0,000004	0,0000004	0,0000006	3,84	5,23	12,99
0,000020	0,0000020	0,0000021	3,50	3,71	10,19
0,000040	0,0000038	0,0000036	3,36	3,21	9,18
0,000200	0,0000173	0,0000129	3,06	2,28	7,21
0,000400	0,0000333	0,0000223	2,94	1,97	6,49

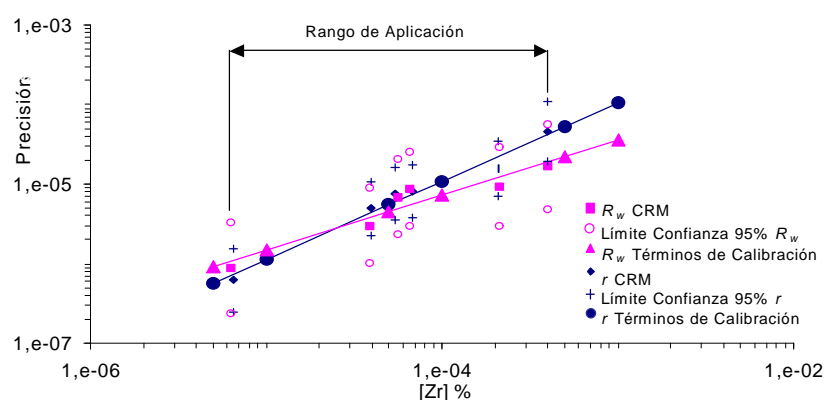
#### A.4.4 Determinación de Zr, después de separar la matriz mediante electrolisis con cátodo de mercurio, por FI-ICP-MS

Tabla A.4.10 Resultados obtenidos para el Zr cuando se determina mediante FI ELECTROLISIS

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N			
							t <sub>lab-cert</sub>	S/N				
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0001</i> )		0,0000066	0,0000002	0,0000061	0,0000003	0,0000003	2,14	N	0,0000063±0,0000003	FD	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )		0,000040	0,0000002	0,000038	0,0000002	0,0000001	1,12	N	0,000039±0,0000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000054	0,0000003	0,000056	0,0000002	0,0000002	1,66	N	0,000056±0,0000003	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00001</i> )		0,000068	0,0000003	0,000063	0,0000002	0,0000003	2,11	N	0,000066±0,0000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup>		0,00021	0,000001	0,00021	0,000001	0,0000003	0,97	N	0,00021±0,000001	FD	-
SRM 2166	0,0004		0,00040	0,000002	0,00039	0,000002	0,000001	0,65	N	0,00040±0,000002	FD	-

Tabla A.4.11 Valores de  $r$  y  $R_w$  del Zr cuando se determina mediante FI ELECTROLISIS

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )
ECRM 098-1	(<0,0001)	0,0000066	0,0000006	0,0000009	3,33	4,92
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000040	0,0000005	0,0000003	4,41	2,71
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000054	0,0000008	0,0000007	4,97	4,35
SRM 365	(<0,00001)	0,000068	0,0000008	0,0000009	4,27	4,68
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2,0 : g g <sup>-1</sup>	0,00021	0,000002	0,0000009	2,63	1,56
SRM 2166	0,0004	0,00040	0,000005	0,000002	4,00	1,48



$\log r = 0,98540 \log c - 1,02348$ ; Coeficiente de correlación: 0,987  
 $\log R_w = 0,69156 \log c - 2,37320$ ; Coeficiente de correlación: 0,951

Figura A.4.4 Relación logarítmica entre la concentración de Zr y la  $r$  y la  $R_w$  cuando se determina mediante FI ELECTROLISIS

Tabla A.4.12 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (FI<sub>ELECTROLISIS</sub>)

[Zr] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>	RSD <sub>(teórico)</sub>
0,000005	0,000001	0,000001	4,00	6,46	12,56
0,000010	0,000001	0,000001	3,96	5,21	11,31
0,000050	0,000005	0,000004	3,87	3,17	8,88
0,000100	0,000011	0,000007	3,83	2,56	8,00
0,000500	0,000053	0,000022	3,74	1,56	6,28
0,001000	0,000105	0,000036	3,70	1,26	5,66



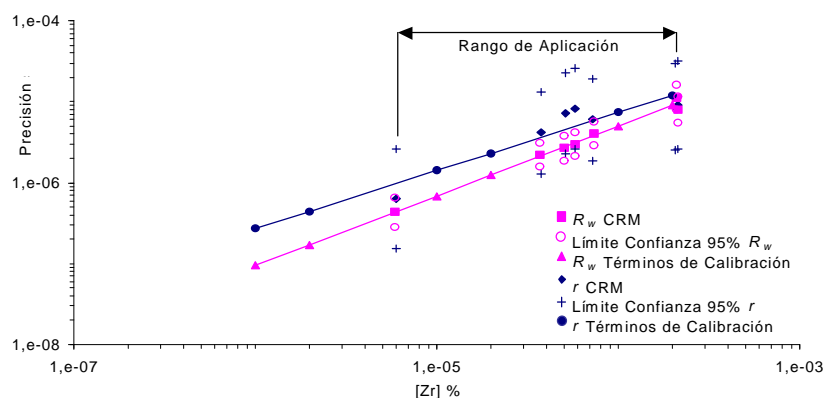
### A.4.5 Determinación de Zr, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS

Tabla A.4.13 Resultados obtenidos para el Zr cuando se determina mediante FI <sup>DOWEX</sup>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>						
	t <sub>1-2</sub>	S/N	t <sub>lab-cert</sub>	S/N								
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0001</i> )		0,0000060	0,0000002	0,0000058	0,0000005	0,0000002	0,68	N	0,0000059±0,0000004	FD	-
ECRM 097-1	( <i>&lt;0,0010</i> )		0,000038	0,000002	0,000037	0,000003	0,000001	0,56	N	0,000037±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>AD</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>		0,000051	0,000003	0,000050	0,000002	0,000001	0,72	N	0,000051±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>AD</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>		0,000058	0,000003	0,000057	0,000003	0,000001	0,68	N	0,000057±0,000003	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00001</i> )		0,000072	0,000002	0,000074	0,000003	0,000001	1,05	N	0,000073±0,000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>AD</sub>	+2 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>		0,00021	0,000003	0,00021	0,000005	0,000004	1,74	N	0,00021±0,00001	FD	-
ECRM 098-1 <sub>AD</sub>	+2 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>		0,00021	0,000003	0,00022	0,000009	0,000003	0,70	N	0,00021±0,00001	FD	-

Tabla A.4.14 Valores de r y R<sub>w</sub> del Zr cuando se determina mediante FI <sup>DOWEX</sup>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD (r)	RSD (R <sub>w</sub> )
ECRM 098-1	(<0,0001)	0,0000060	0,000001	0,0000004	3,77	2,61
ECRM 097-1	(<0,0010)	0,000038	0,000004	0,000002	3,88	2,09
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>	0,000051	0,000007	0,000003	4,90	1,86
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>	0,000058	0,000008	0,000003	4,96	1,85
SRM 365	(<0,00001)	0,000072	0,000006	0,000004	2,94	1,99
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>	0,00021	0,000009	0,00001	1,49	1,92
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>	0,00021	0,000009	0,00001	1,52	1,33



$\log r = 0,71677 \log c - 2,26707$ ; Coeficiente de correlación: 0,915  
 $\log R_w = 0,86346 \log c - 1,84481$ ; Coeficiente de correlación: 0,994

Figura A.4.5 Relación logarítmica entre la concentración de Zr y la r y la R<sub>w</sub>, cuando se determina mediante FI <sup>DOWEX</sup>

Tabla A.4.15 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración ( $FI_{DOWEX}$ )

[Zr] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,000001	0,0000003	0,0000001	9,56	3,33	16,00
0,000002	0,0000004	0,0000002	7,86	3,03	14,41
0,000010	0,000001	0,0000007	4,98	2,43	11,31
0,000020	0,000002	0,000001	4,09	2,21	10,19
0,000100	0,000007	0,000005	2,59	1,78	8,00
0,000200	0,00001	0,000009	2,13	1,62	7,21

### A.4.6 Determinación de Zr, sobre muestra sólida, mediante el sistema de ablación por chispa-ICP-MS

Tabla A.4.16 Resultados obtenidos para el Zr cuando se determina mediante SA

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	<0,0001		PB	-	PB	-	-	-	-	-	-	-
BCS 457/1	0,006	0,001	0,0053	0,0002	0,0057	0,0003	0,0003	1,82	N	0,0055±0,0003	0,61	N
BCS 460/1	0,006	0,001	0,0055	0,0001	0,0058	0,0002	0,0003	2,26	N	0,0057±0,0003	0,48	N
BCS 456/1	0,026		0,0203	0,0002	0,0208	0,0003	0,0004	2,44	N	0,0206±0,0004	FD	-
BCS 458/1	0,050	0,003	0,0510	0,0007	0,0523	0,0007	0,0009	2,27	N	0,0516±0,0010	0,30	N
BCS 459/1	0,072	0,003	PA	-	PA	-	-	-	-	-	-	N

Tabla A.4.17 Valores de  $r$  y  $R_w$  del Zr cuando se determina mediante SA

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )
ECRM 098-1	(<0,0001)	<LOD	-	-	-	-
BCS 457/1	0,006	0,0053	0,0007	0,0008	4,54	4,86
BCS 460/1	0,006	0,0055	0,0004	0,0007	2,69	4,63
BCS 456/1	0,026	0,0203	0,0007	0,0010	1,22	1,76
BCS 458/1	0,050	0,0510	0,0020	0,0025	1,37	1,73
BCS 459/1	0,072	0,0720	0,0028	0,0031	1,39	1,52

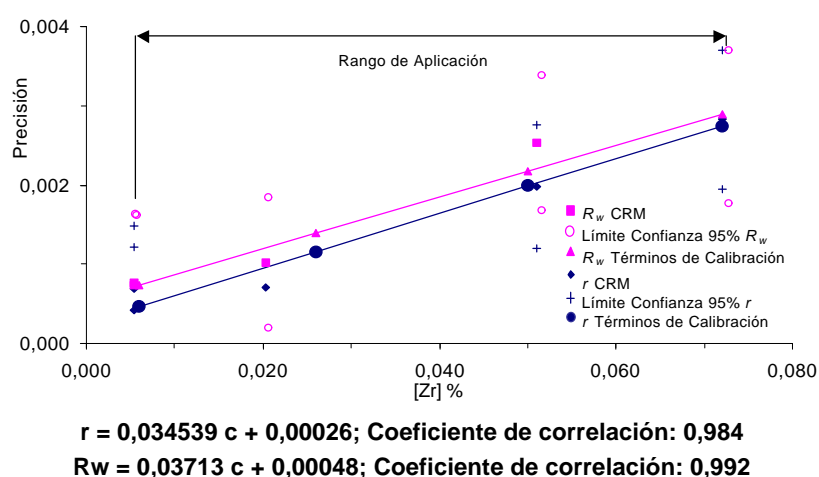
Figura A.4.6 Relación lineal entre la concentración de Zr y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante SA

Tabla A.4.18 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (SA)

[Zr] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,006	0,00047	0,00074	2,74	4,13	4,32
0,026	0,0012	0,0014	1,57	1,96	3,46
0,050	0,0020	0,0022	1,40	1,65	3,14
0,072	0,0028	0,0029	1,35	1,55	2,97

## A.5 RESULTADOS PARA EL HAFNIO

## A.5.1 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua

Tabla A.5.1 Resultados obtenidos para el Hf cuando se determina mediante NC

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 097-1	-		<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
ECRM 098-1	-		<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000049	0,000002	0,000052	0,000003	0,000002	1,54	N	0,000051±0,000003	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00002</i> )		0,000087	0,000004	0,000089	0,000004	0,0000021	0,65	N	0,000088±0,000004	FD	-
SRM 361	0,0002		0,00022	0,00001	0,00024	0,00001	0,00001	1,75	N	0,00023±0,00001	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup>		0,00023	0,00001	0,00022	0,00001	0,00001	1,92	N	0,00023±0,00001	FD	-
SRM 363	( <i>0,0015</i> )		0,00149	0,00006	0,00156	0,00007	0,00004	1,15	N	0,00153±0,00007	FD	-
SRM 364	( <i>0,005</i> )		0,0045	0,0001	0,0045	0,0001	0,00006	1,12	N	0,0045±0,0001	FD	-

Tabla A.5.2 Valores de r y R<sub>w</sub> del Hf cuando se determina mediante NC

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 097-1	-	<LOD	-	-	-	-
ECRM 098-1	-	<LOD	-	-	-	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,00001	0,00001	0,00001	4,45	4,65
SRM 365	(<0,00002)	0,000087	0,00001	0,000005	4,60	1,79
SRM 361	0,0002	0,00022	0,00003	0,00003	4,55	4,66
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup>	0,00023	0,00003	0,00003	4,26	4,45
SRM 363	(0,0015)	0,00149	0,00017	0,00013	3,92	2,94
SRM 364	(0,005)	0,0045	0,00026	0,00017	2,03	1,31

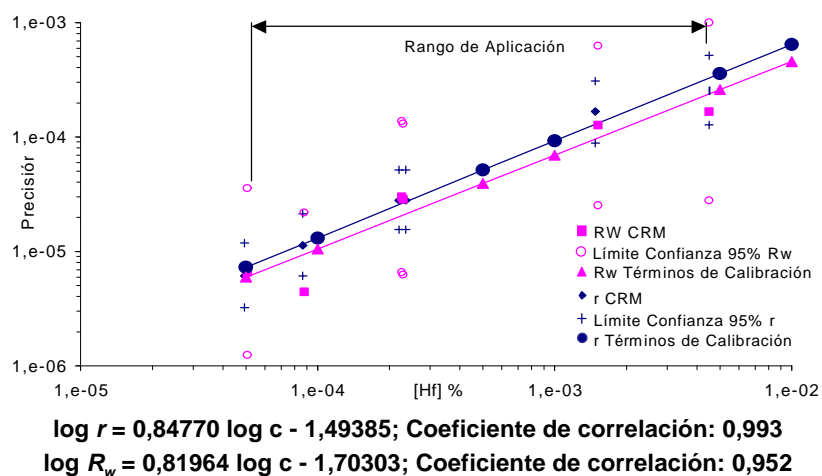


Figura A.5.1 Relación logarítmica entre la concentración de Hf y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC

Tabla A.5.3 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC)

[Hf] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,00005	0,00001	0,00001	5,12	4,18	8,88
0,00010	0,00001	0,00001	4,61	3,69	8,00
0,00050	0,00005	0,00004	3,61	2,76	6,28
0,00100	0,00009	0,00007	3,25	2,43	5,66
0,00500	0,00036	0,00026	2,54	1,82	4,44
0,01000	0,00065	0,00046	2,29	1,61	4,00

## A.5.2 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras

Tabla A.5.4 Resultados obtenidos para el Hf cuando se determina mediante FI<sub>HNO3</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>						
								t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	-		<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	
ECRM 097-1	-		0,000030	0,000001	0,000032	0,000001	0,000002	1,90	N	0,000031±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000050	0,000003	0,000052	0,000002	0,000002	1,17	N	0,000051±0,000003	FD	-
SRM 365	(<0,00002)		0,000089	0,000004	0,000092	0,000002	0,000002	1,14	N	0,000090±0,000004	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup>		0,00020	0,00001	0,00021	0,00001	0,000005	0,97	N	0,00021±0,00001	FD	-
SRM 361	0,0002		0,00029	0,00002	0,00028	0,00001	0,000008	1,17	N	0,00028±0,00001	FD	-
SRM 363	(0,0015)		0,00145	0,00006	0,00148	0,00006	0,00002	0,63	N	0,00146±0,00006	FD	-

Tabla A.5.5 Valores de r y R<sub>w</sub> del Hf cuando se determina mediante FI<sub>HNO3</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	-	<LOD	-	-	-	-
ECRM 097-1	-	0,000030	0,000004	0,000004	4,48	4,86
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000050	0,000007	0,000005	4,96	3,23
SRM 365	(<0,00002)	0,000089	0,000011	0,000006	4,56	2,43
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2,0 : g g <sup>-1</sup>	0,00020	0,00002	0,00002	4,12	2,51
SRM 361	0,0002	0,00029	0,00004	0,00002	5,35	2,90
SRM 363	(0,0015)	0,00145	0,00016	0,00006	3,81	1,45

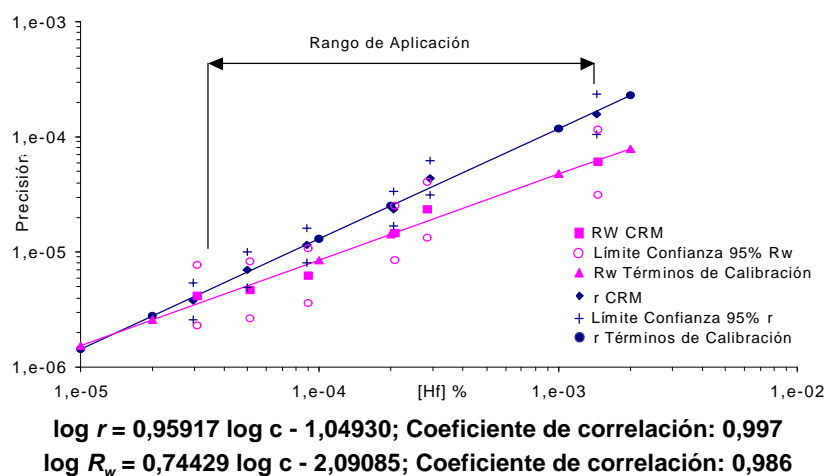


Figura A.5.2 Relación logarítmica entre la concentración de Hf y la  $r$  y la  $R_w$  cuando se determina mediante  $FI_{HNO_3}$

Tabla A.5.6 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración ( $FI_{HNO_3}$ )

[Hf] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )	RSD (teórico)
0,00001	0,000001	0,000002	5,05	5,44	11,31
0,00002	0,000003	0,000003	4,91	4,56	10,19
0,00010	0,000013	0,000009	4,59	3,02	8,00
0,00020	0,000025	0,000014	4,47	2,53	7,21
0,00100	0,000118	0,000047	4,18	1,68	5,66
0,00200	0,000230	0,000079	4,07	1,40	5,10



### A.5.3 Determinación de Hf, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl

Tabla A.5.7 Resultados obtenidos para el Hf cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N			
								t <sub>lab-cert</sub>	S/N			
ECRM 098-1	-		<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	
ECRM 097-1	-		0,000028	0,000001	0,000030	0,000002	0,000001	1,47	N	0,000029±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000051	0,000003	0,000055	0,000003	0,000003	1,74	N	0,000053±0,000003	FD	-
SRM 365	( <i>&lt;0,00002</i> )		0,000094	0,000004	0,000088	0,000003	0,000005	2,22	N	0,000091±0,000005	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2 : g g <sup>-1</sup>		0,00020	0,00001	0,00021	0,00001	0,00001	2,18	N	0,00021±0,00001	FD	-
SRM 361	0,0002		0,00026	0,00001	0,00027	0,00001	0,00001	1,11	N	0,00027±0,00001	FD	-

Tabla A.5.8 Valores de  $r$  y  $R_w$  del Hf cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )
ECRM 098-1	-	<LOD	-	-	-	-
ECRM 097-1	-	0,000028	0,000004	0,000004	4,99	4,58
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,50 : g g <sup>-1</sup>	0,000051	0,000007	0,000007	4,90	4,88
SRM 365	(<0,00002)	0,000094	0,000011	0,000013	4,25	4,99
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+2 : g g <sup>-1</sup>	0,00020	0,00002	0,00003	3,79	4,94
SRM 361	0,0002	0,00026	0,00003	0,00002	3,47	2,31

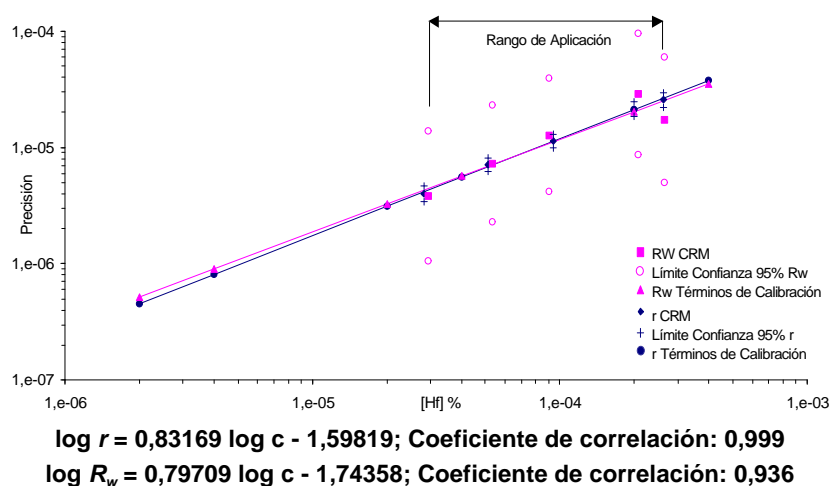


Figura A.5.3 Relación logarítmica entre la concentración de Hf y la  $r$  y la  $R_w$  cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Tabla A.5.9 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC<sub>MIBK</sub>)

[Hf] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>	RSD <sub>(teórico)</sub>
0,000002	0,000001	0,000001	8,08	9,14	14,41
0,000004	0,000001	0,000001	7,20	7,94	12,99
0,000020	0,000001	0,000003	5,49	5,73	10,19
0,000040	0,000006	0,000006	4,89	4,98	9,18
0,000200	0,000021	0,000020	3,73	3,59	7,21
0,000400	0,000038	0,000035	3,32	3,12	6,49

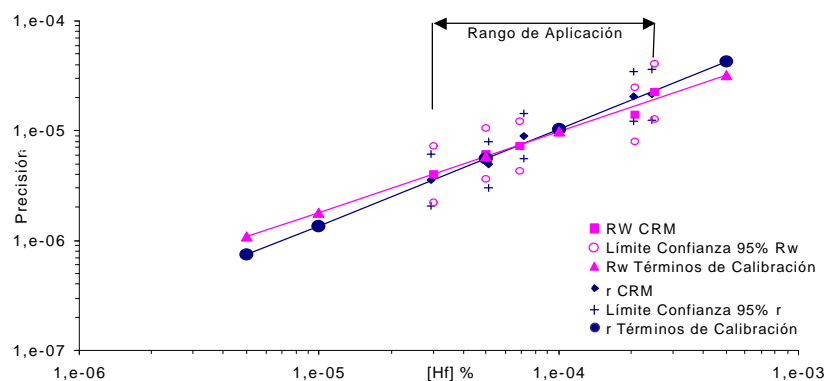
### A.5.4 Determinación de Hf, después de separar la matriz mediante electrolisis con cátodo de mercurio, por FI-ICP-MS

Tabla A.5.10 Resultados obtenidos para el Hf cuando se determina mediante FI ELECTROLISIS

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>				t <sub>lab-cert</sub> S/N	
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N			
												t <sub>lab-cert</sub>
ECRM 098-1			<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-	-
ECRM 097-1			0,000029	0,000001	0,000031	0,000002	0,000001	1,75	N	0,000030±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000051	0,000002	0,000048	0,000002	0,000002	2,19	N	0,000010±0,000002	FD	-
SRM 365	(<0,00002)		0,000071	0,000003	0,000068	0,000003	0,000003	1,44	N	0,000068±0,000007	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup>		0,000205	0,000007	0,000213	0,000008	0,000005	1,15	N	0,000209±0,000007	FD	-
SRM 361	0,0002		0,000245	0,000008	0,000257	0,000003	0,000008	2,40	N	0,00025±0,00001	FD	-

Tabla A.5.11 Valores de  $r$  y  $R_w$  del Hf cuando se determina mediante FI ELECTROLISIS

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )
ECRM 098-1	-	<LOD	-	-	-	-
ECRM 097-1		0,000029	0,000004	0,000004	4,31	4,69
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000051	0,000005	0,000006	3,40	4,42
SRM 365	(<0,00002)	0,000071	0,000009	0,000007	4,44	3,71
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup>	0,000205	0,000021	0,000014	3,53	2,37
SRM 361	0,0002	0,000245	0,000021	0,000023	3,06	3,19



$\log r = 0,88082 \log c - 1,46223$ ; Coeficiente de correlación: 0,990

$\log R_w = 0,73474 \log c - 2,07050$ ; Coeficiente de correlación: 0,983

Figura A.5.4 Relación logarítmica entre la concentración de Hf y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante FI ELECTROLISIS

Tabla A.5.12 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (FI ELECTROLISIS)

[Hf] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,000005	0,000001	0,000001	5,22	7,65	12,56
0,000010	0,000001	0,000002	4,81	6,37	11,31
0,000050	0,000006	0,000006	3,97	4,16	8,88
0,000100	0,000010	0,000010	3,65	3,46	8,00
0,000500	0,000043	0,000032	3,02	2,26	6,28
0,001000	0,000079	0,000053	2,78	1,88	5,66

### A.5.5 Determinación de Hf, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS

Tabla A.5.13 Resultados obtenidos para el Hf cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
	ECRM 098-1			<LOD	-	<LOD	-	-	-	-	-	-
ECRM 097-1			0,000028	0,000001	0,000029	0,000001	0,000001	1,31	N	0,000029±0,000001	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>		0,000050	0,000002	0,000049	0,000002	0,000001	0,90	N	0,000050±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>		0,000051	0,000002	0,000052	0,000002	0,000001	0,88	N	0,000052±0,000002	FD	-
SRM 365	(<0,00002)		0,000090	0,000004	0,000087	0,000005	0,000002	0,79	N	0,000089±0,000004	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>		0,00020	0,000005	0,00020	0,000005	0,000003	1,14	N	0,00020±0,00001	FD	
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>		0,00020	0,000008	0,00021	0,000009	0,000004	0,89	N	0,00021±0,00001	FD	

Tabla A.5.14 Valores de r y R<sub>w</sub> del Hf cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	-	<LOD	-	-	-	-
ECRM 097-1		0,000028	0,000002	0,000002	3,09	2,48
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>	0,000050	0,000004	0,000002	2,98	1,75
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>	0,000051	0,000007	0,000003	4,56	2,29
SRM 365	(<0,00002)	0,000090	0,000010	0,000006	4,01	2,26
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>	0,00020	0,000014	0,000009	2,51	1,63
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>	0,00020	0,000021	0,000012	3,72	2,08

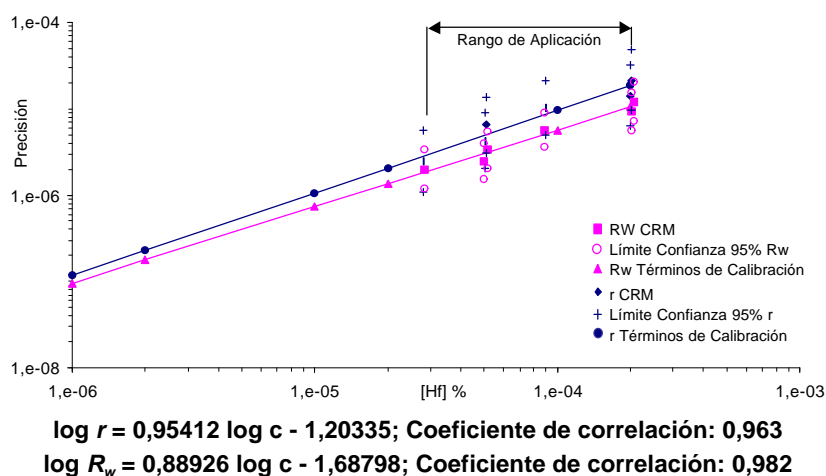
Figura A.5.5 Relación logarítmica entre la concentración de Hf y la r y la R<sub>w</sub>, cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Tabla A.5.15 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración ( $F_{DOWEX}$ )

[Hf] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,000001	0,0000001	0,0000001	4,17	3,35	16,00
0,000002	0,0000002	0,0000002	4,04	3,10	14,41
0,000010	0,0000011	0,0000007	3,75	2,59	11,31
0,000020	0,0000021	0,0000014	3,63	2,40	10,19
0,000100	0,0000096	0,0000057	3,38	2,01	8,00
0,000200	0,0000185	0,0000105	3,27	1,86	7,21

## A.6 RESULTADOS PARA EL WOLFRAMIO

## A.6.1 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando como sistema de introducción de muestra la Nebulización Continua

Tabla A.6.1 Resultados obtenidos para el W cuando se determina mediante NC

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000029	0,000001	0,000030	0,000001	0,000001	1,89	N	0,000029±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000081	0,000003	0,000084	0,000002	0,000002	1,54	N	0,000083±0,000003	FD	-
SRM 365	( <i>0,0001</i> )		0,000092	0,000005	0,000095	0,000005	0,000002	0,90	N	0,000094±0,000005	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup>		0,00022	0,00001	0,00023	0,00001	0,00001	1,94	N	0,00023±0,00001	FD	-
SRM 361	0,017		0,0117	0,0006	0,0118	0,0004	0,00013	0,47	N	0,0117±0,0005	FD	-
SRM 363	( <i>0,0470</i> )		0,0463	0,0014	0,0479	0,0013	0,0011	1,37	N	0,0471±0,0016	FD	-

Tabla A.6.2 Valores de r y R<sub>w</sub> del W cuando se determina mediante NC

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad <i>r</i>	Reproducibilidad <i>R<sub>w</sub></i>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,0005)	0,000029	0,000003	0,000004	4,25	4,48
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sub>-1</sub>	0,000081	0,000008	0,000007	3,66	2,76
SRM 365	(0,0001)	0,000092	0,000013	0,000007	4,98	2,52
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sub>-1</sub>	0,00022	0,00002	0,00002	3,94	3,65
SRM 361	0,017	0,0117	0,0016	0,0004	4,84	1,10
SRM 363	(0,0470)	0,0463	0,0041	0,0031	3,12	2,35

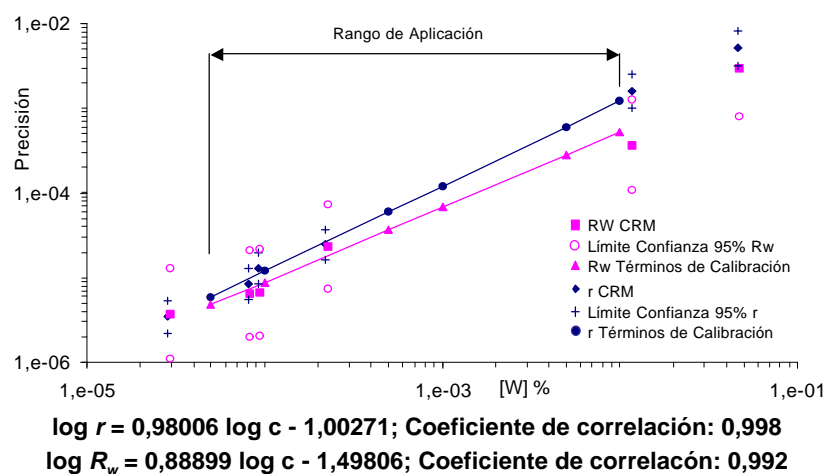


Figura A.6.1 Relación logarítmica entre la concentración de W y la  $r$  y la  $R_w$ , cuando se determina mediante NC

Tabla A.6.3 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC)

[W] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,00005	0,000006	0,000005	4,28	3,37	8,88
0,00010	0,000012	0,000009	4,22	3,12	8,00
0,00050	0,000058	0,000037	4,09	2,61	6,28
0,00100	0,000114	0,000068	4,03	2,42	5,66
0,00500	0,000552	0,000286	3,90	2,02	4,44
0,01000	0,001089	0,000530	3,85	1,87	4,00



## A.6.2 Determinación directa de las muestras mediante ICP-MS utilizando el sistema de inyección de flujos para la introducción de las muestras

Tabla A.6.4 Resultados obtenidos para el W cuando se determina mediante FI  $\text{HNO}_3$

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		s <sub>1-2</sub>				Significación estadística	
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000030	0,000001	0,000031	0,000001	0,000001	1,76	N	0,000031±0,000001	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000081	0,000003	0,000086	0,000003	0,000003	1,71	N	0,000084±0,000004	FD	-
SRM 365	( <i>0,0001</i> )		0,000092	0,000005	0,000098	0,000005	0,000005	1,58	N	0,000095±0,000006	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup>		0,00024	0,00001	0,00025	0,00001	0,00001	1,76	N	0,00024±0,00001	FD	-

Tabla A.6.5 Valores de  $r$  y  $R_w$  del W cuando se determina mediante FI  $\text{HNO}_3$

Muestra	$C_c$	$C_o$	repetibilidad $r$	Reproducibilidad $R_w$	RSD ( $r$ )	RSD ( $R_w$ )
ECRM 098-1	$(<0,0005)$	0,000030	0,000003	0,000003	3,10	3,08
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	$+ 0,5 : \text{g g}^{-1}$	0,000081	0,000009	0,000008	3,76	3,70
SRM 365	$(0,0001)$	0,000092	0,000013	0,000012	4,92	4,72
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	$+ 2 : \text{g g}^{-1}$	0,00024	0,00002	0,00002	2,90	2,80

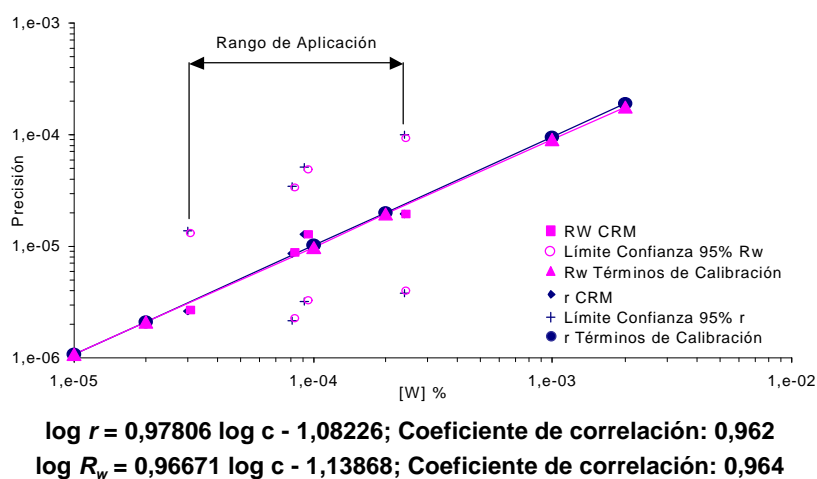


Figura A.6.2 Relación logarítmica entre la concentración de W y la  $r$  y la  $R_w$  cuando se determina mediante FI  $\text{HNO}_3$

Tabla A.6.6 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración ( $\text{FI}_{\text{HNO}_3}$ )

[W] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$\text{RSD}_{(r)}$	$\text{RSD}_{(Rw)}$	$\text{RSD}_{(\text{teórico})}$
0,00001	0,000001	0,000001	3,76	3,77	11,31
0,00002	0,000002	0,000002	3,71	3,68	10,19
0,00010	0,000010	0,000010	3,58	3,49	8,00
0,00020	0,000020	0,000019	3,52	3,41	7,21
0,00100	0,000096	0,000091	3,40	3,23	5,66
0,00200	0,000190	0,000179	3,35	3,16	5,10

### A.6.3 Determinación de W, después de la separación de la matriz con MIBK/HCl

Tabla A.6.7 Resultados obtenidos para el W cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>						
								t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	( <i>&lt;0,0005</i> )		0,000030	0,000001	0,000032	0,000001	0,000002	2,03	N	0,000031±0,000002	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>		0,000081	0,000004	0,000087	0,000004	0,000004	1,78	N	0,000084±0,000005	FD	-
SRM 365	( <i>0,0001</i> )		0,000094	0,000005	0,000100	0,000003	0,000005	2,10	N	0,000097±0,000005	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2: g g <sup>-1</sup>		0,00023	0,000008	0,00024	0,000009	0,000009	1,99	N	0,000024±0,000011	FD	-

Tabla A.6.8 Valores de r y R<sub>w</sub> del W cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(<0,0005)	0,000030	0,000004	0,000004	4,59	5,11
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,5 : g g <sup>-1</sup>	0,000081	0,000011	0,000011	4,65	4,76
SRM 365	(0,0001)	0,000094	0,000013	0,000014	4,81	4,95
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup>	0,00023	0,000022	0,000027	3,32	3,98

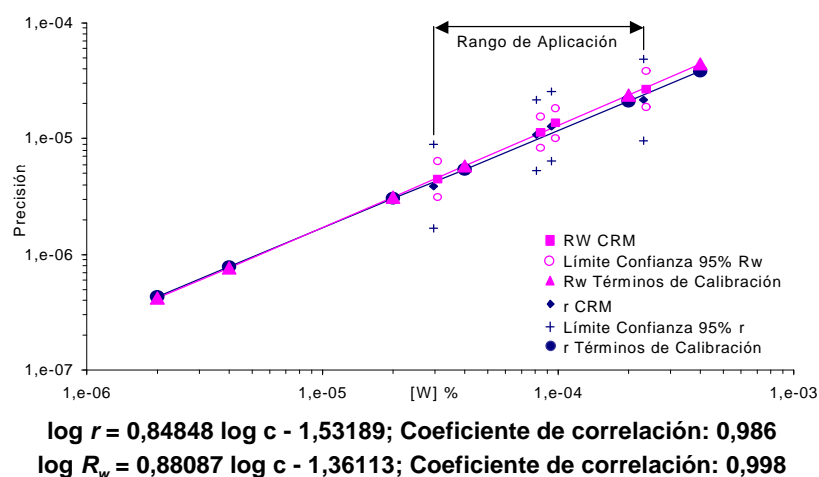


Figura A.6.3 Relación logarítmica entre la concentración de W y la  $r$  y la  $R_w$  cuando se determina mediante NC<sub>MIBK</sub>

Tabla A.6.9 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (NC<sub>MIBK</sub>)

[W] puntos de calibración	$r$	$R_w$	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>	RSD <sub>(teórico)</sub>
0,000002	0,000001	0,000001	7,58	7,34	14,41
0,000004	0,000001	0,000001	6,83	6,76	12,99
0,000020	0,000003	0,000003	5,35	5,58	10,19
0,000040	0,000005	0,000006	4,82	5,14	9,18
0,000200	0,000021	0,000024	3,77	4,24	7,21
0,000400	0,000039	0,000044	3,40	3,91	6,49

### A.6.4 Determinación de W, después de su separación con la resina de intercambio iónico Dowex 1-8x100, mediante FI-ICP-MS

Tabla A.6.10 Resultados obtenidos para el W cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Muestra	CERTIFICADO		ENCONTRADO					Significación estadística		Intervalo confianza $\mu \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$	Significación estadística	
			1 día		2 día		S <sub>1-2</sub>					
	C <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	C <sub>1</sub>	s <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	s <sub>2</sub>		t <sub>1-2</sub>	S/N		t <sub>lab-cert</sub>	S/N
ECRM 098-1	(0,0005)		0,000025	0,000001	0,000026	0,000001	0,000001	1,52	N	0,000025±0,000001	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,50 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>		0,000050	0,000002	0,000054	0,000002	0,000003	2,20	N	0,000052±0,000003	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,50 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>		0,000077	0,000004	0,000082	0,000004	0,000004	1,68	N	0,000079±0,000005	FD	-
SRM 365	(0,0001)		0,000088	0,000004	0,000082	0,000004	0,000004	1,62	N	0,000085±0,000005	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>		0,00020	0,00001	0,00020	0,00001	0,00001	2,55	N	0,00020±0,00001	FD	-
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>		0,00023	0,00001	0,00024	0,00001	0,00001	1,88	N	0,00023±0,00001	FD	-

Tabla A.6.11 Valores de r y R<sub>w</sub> del W cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Muestra	C <sub>c</sub>	C <sub>o</sub>	repetibilidad r	Reproducibilidad R <sub>w</sub>	RSD <sub>(r)</sub>	RSD <sub>(Rw)</sub>
ECRM 098-1	(0,0005)	0,000025	0,000003	0,000003	4,91	4,08
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,50 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>	0,000050	0,000006	0,000007	4,14	4,97
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 0,50 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>	0,000077	0,000011	0,000011	4,94	4,75
SRM 365	(0,0001)	0,000088	0,000011	0,000011	4,61	4,44
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup> <sub>P</sub>	0,00020	0,000014	0,00002	2,44	3,54
ECRM 098-1 <sub>(AD)</sub>	+ 2 : g g <sup>-1</sup> <sub>S</sub>	0,00023	0,000020	0,00003	3,12	4,42

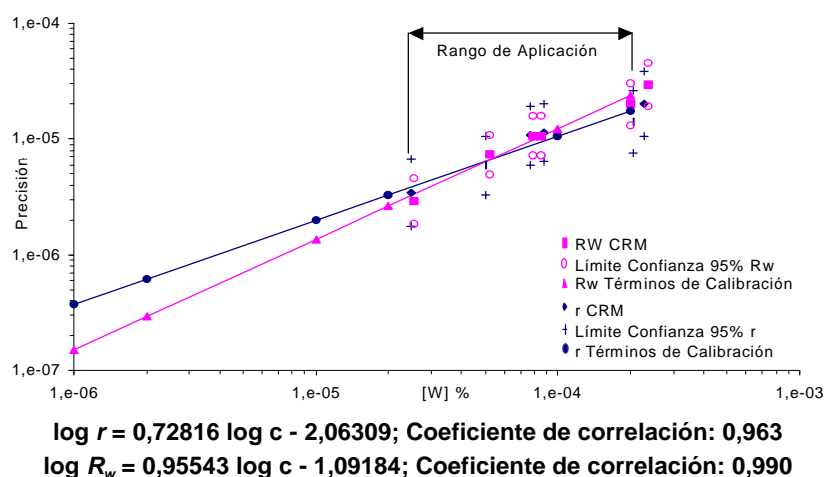
Figura A.6.4 Relación logarítmica entre la concentración de W y la r y la R<sub>w</sub> cuando se determina mediante FI<sub>DOWEX</sub>

Tabla A.6.12 Valores teóricos de  $r$  y  $R_w$  para el intervalo de la curva de calibración (FI<sub>DOWEX</sub>)

[W] puntos de calibración	$r$	$R_w$	$RSD_{(r)}$	$RSD_{(Rw)}$	$RSD_{(teórico)}$
0,000001	0,0000004	0,0000001	13,07	5,29	16,00
0,000002	0,0000006	0,0000003	10,82	5,13	14,41
0,000010	0,000002	0,000001	6,99	4,78	11,31
0,000020	0,000003	0,000003	5,79	4,63	10,19
0,000100	0,000011	0,000012	3,74	4,31	8,00
0,000200	0,000018	0,000024	3,09	4,18	7,21



---

**ANEXO B**

---





# Study of the Application of Air–Water Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Calcium in Steels

A. G. COEDO, M. T. DORADO, I. PADILLA AND F. J. ALGUACIL

*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, Spain*

This paper describes a methodology for the determination of Ca, an important element in the process of steel making. Determination of Ca is typically problematic when using ICP-MS because of the  $^{40}\text{Ar}$  interference on the most abundant Ca isotope. In the present study the use of the  $^{44}\text{Ca}$  isotope for ICP-MS measurement was considered. To dissolve the samples, a microwave digestion system was applied to guarantee the total dissolution of the Ca compounds, thus minimizing the sample preparation time, the amounts of reagents used and the risk of contamination. Carbon and Si, normally present in steel samples, were eliminated by treatment with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and HF to avoid  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  and  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$  isobaric interferences on the  $^{44}\text{Ca}$  isotope. After matrix removal by the use of mercury cathode electrolysis, air–water FI-ICP-MS was used for the determination of Ca. Scandium, with an ionization potential and mass number close to those of Ca, was used as an internal standard for quantitative measurements. The operating parameters for air–water FI-ICP-MS were optimized with respect to signal peak height intensities, stability and matrix effect. The detection limit obtained was  $0.6 \mu\text{g g}^{-1}$  and the RSD value, calculated from ten replicates of a  $200 \mu\text{l}$  injection of a  $50 \mu\text{g l}^{-1}$  Ca solution spiked with  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  of Sc, was 0.7%. Data are presented for four certified reference steel materials: JSS 169–5 and 171–5, from Japanese Standards of Iron and Steel; and ECRMs 195–1 (Cr–Ni–steel) and 096 (low-S, low-Ca steel), from the Bureau of Analysed Samples.

**Keywords:** Air–water flow injection; inductively coupled plasma mass spectrometry; calcium determination; steel analysis

Steel production in an electric furnace can be split into two stages: melting and refining. Operations in the reduction period of the refining stage are aimed at producing a metal with a low oxygen content as well as eliminating most of the S. Calcium is considered to be a strong deoxidizer and desulfurizer. Additions of Ca also have a modifying effect on inclusions. Oxide as well as sulfide inclusions of Ca are important to the machinability of steel and calcium sulfide inclusions sometimes seem to initiate pitting corrosion of the material. Various Ca treatments are used today in order to improve both the process economy in steelmaking and properties, mainly through their influence on the inclusion population, of the steel product. Calcium should, therefore, be a most effective deoxidant and desulfurant, but in practice these processes are difficult to carry out in a reproducible manner because of the low melting-point of Ca as well as its very low solubility in the melt.<sup>1</sup> The solubility of Ca in liquid Fe, in the presence of liquid Ca is  $320 \mu\text{g g}^{-1}$  at  $1607^\circ\text{C}$ , whereas in steelmaking  $43 \mu\text{g g}^{-1}$  is the level of Ca solubility in liquid Fe under Ar using Ca pellets. Attempts have been made to calculate the composition and morphology of inclusions formed in killed steels (steels with low oxygen content) as a function of the amount of Ca added during treatment.<sup>2</sup> The activities of S and O in equilibrium with Ca have now been determined. Additions of Ca convert

the alumina inclusions into calcium aluminates. The fluidity of the liquid steel with its inclusions is influenced by the Ca:Al ratio. It is evident that the amount of Ca in the Ca treatment is critical and will depend upon the type of steel being produced.

There have been several reports on the levels of Ca necessary to achieve effective control of internal cleanliness and uniformity and different criteria have been developed by different steelmakers. The Ca specifications depend not only on the Ca and S levels but also on other elements present, such as Al, Si and Mn. From the above discussion, it is apparent that the accurate determination of very low concentrations of Ca has been of concern to the steelmaker, the metallurgist and the analytical chemist for many years.

In 1986 the Analytical Subcommittee of the Iron and Steel ISO Technical Committee (ISO/TC 17/SC 1), recognizing the importance of the determination of Ca in steels, agreed to study the determination of Ca by AAS in the  $5\text{--}50 \mu\text{g g}^{-1}$  concentration range. In the first step of the work, draft methods from different countries were considered in the preparation of a working draft. The round-robin tests carried out showed a high dispersion of the results and fairly inaccurate values. In the second step, after unifying dissolution criteria, an AAS method, which involved an alkaline fusion of the acid insoluble residue, was accepted and published as the ISO standard method<sup>3</sup> for Ca contents of between 0.0005 and 0.005%. Electrothermal AAS is a very sensitive technique used to determine trace elements. Fu *et al.*<sup>4</sup> described the determination of calcium and barium in steel with use of a pyrolytic graphite-coated platform with a circular recess; Min presented its application to the determination of acid soluble Ca in steel at the Pittsburgh Conference (Pittcon '94), as discussed in ref. 5. It was pointed out that contamination was a major problem in the determination of Ca by applying such a sensitive technique; peak area measurement was applied because it was noted that peak height measurement produced different readings for samples and standards containing the same amount of Ca. In addition, it is a single-element technique with low sample throughput. Therefore, a growing number of analytical chemists are interested in the use of techniques capable of performing a rapid screening analysis over the entire mass range.

ICP-MS has become widely used in analytical laboratories performing routine analysis and research is currently being carried out to improve the analytical performance and to extend the applicability of the technique. Although the number of areas of application is increasing there have been no reports describing applications of ICP-MS to the determination of Ca in complex matrices, because of the interference of  $^{40}\text{Ar}$  on the most abundant Ca isotope ( $^{40}\text{Ca}=96.97\%$ ). The operating conditions of the plasma in an ICP-MS instrument can be adjusted to reduce or completely eliminate the polyatomic spectral background associated with Ar ion species. Jiang *et al.*,<sup>6</sup> operating at a lower rf power and higher aerosol carrier gas flow rate than under normal conditions, observed that the

background spectrum was largely dominated by  $\text{NO}^+$  species rather than  $\text{Ar}^+$  species. The reduction of the spectral background due to  $^{40}\text{Ar}^+$  enhances the detectability of  $^{40}\text{Ca}^+$ . Tanner *et al.*<sup>7</sup> described optimization of the plasma and sample introduction conditions to cool the plasma for the determination of Ca, Fe, K, Na and Li. However, owing to the low energy available in the so-called 'cold plasma', its application is limited to clean waters and acids.

The goal of the present work involved improvement of the determination of Ca in iron and steel, using ICP-MS and a low abundant Ca isotope ( $^{44}\text{Ca}=2.06\%$ ), after removal of the matrix by mercury cathode electrolysis. Air–water FI was used as the sampling system, thus minimizing degradation of the sample cone as a result of the presence of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in the electrolyte and reducing the dispersion of the sample plug.

## EXPERIMENTAL

### Instrumentation

An ELAN 500 ICP-MS instrument (Perkin-Elmer SCIEX) with an ELAN 5000 computer system, in conjunction with an FIAS 200 (Perkin-Elmer) was used. The FI system was connected directly to the ELAN 500 cross-flow nebulizer and the measurement step was fully computer controlled by the ICP-MS system software. The operating conditions of the spectrometer are listed in Table 1 and the FI programme is shown in Table 2.

Microwave digestions were carried out using a Milestone MLS-1200 microwave oven with programmable power control in percentage steps ( $100\%=1200\text{ W}$ ) and Milestone digestion vessels Type HPV-80, capacity 80 ml, material PTFE-TFM [poly(tetrafluoroethylene)–tetrafluoromethoxil] with 4 mm sealing discs, maximum operating pressure 15 MPa. A one-step digestion programme developed in previous work for the determination of total Al content in steels<sup>8</sup> was applied.

**Table 1** Operating conditions for the ELAN 500 ICP-MS instrument

Rf power/W	1400
Outer gas flow rate/l min <sup>-1</sup>	12.50
Intermediate gas flow rate/l min <sup>-1</sup>	1.300
Aerosol carrier gas flow rate/l min <sup>-1</sup>	1.150
Sampler and skimmer cones	Nickel
Interface running pressure/Pa	150–280
Mass spectrometer running pressure/Pa	$200 \times 10^{-5}$
Isotopes measured	$^{44}\text{Ca}$ and $^{45}\text{Sc}$
Dwell time/ms	150
Readings per replicate	200
Number of replicates	3
Total analysis time for sample/s	180
Scanning mode	Peak hopping transient

**Table 2** FIAS programme

Step	Time/s	Pump 1/ ml min <sup>-1</sup>	Pump 2/ ml min <sup>-1</sup>	Valve injection position	Valve carrier position
1	15	3.6	1.8	1	1
2	1	0	0	2	2
3	20	0	3.6	2	2
4	20	0	3.6	2	1

Pump tubing: red/red = 1.14 mm i.d.  
Pump 1: sample transfer. Pump 2: carrier transfer

Injection valve —  
Position 1: Fill loop  
Position 2: Sample to nebulizer

Carrier valve —  
Position 1: air carrier  
Position 2: water (0.5% v/v  $\text{HNO}_3$ ) carrier

### Reagents and Samples

All reagents were from Sigma–Aldrich: 20% m/v HCl, 70% m/v  $\text{HNO}_3$ , 48% m/v HF and 95–98% m/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (all of which were doubly distilled, ppb/Teflon grade) and Hg (99.9995%, ACS reagent). Distilled water was purified with a Milli-Q Plus system (Millipore) to a resistivity of 18  $\text{M}\Omega\text{ cm}$  at 25 °C. Stock standard solutions containing 10  $\mu\text{g ml}^{-1}$  of Ca and Sc, respectively, were prepared from commercially available atomic spectrometric elemental standards.

All vessels used were made of PTFE. To prevent contamination, these were first washed in 50% v/v HCl, then in water and soaked in 5% v/v  $\text{HNO}_3$  for 2 d, rinsed and filled with de-ionized water until required for use.

A 0.5% v/v  $\text{HNO}_3$  solution was used as the aqueous carrier (instead of water) in order to decrease the wash-out time.

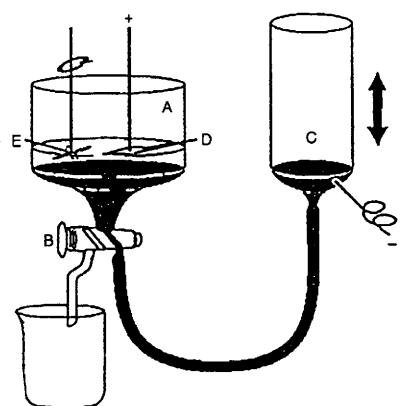
Certified reference materials were: JSS 169–5 and 171–5, from the Japanese Standards of Iron and Steel; ECRMs 195–1 (Cr–Ni–Steel) and 096 (low-S low-Ca steel), from the Bureau of Analysed Samples.

### Samples Dissolution

Approximately 0.25 g of steel shavings, weighed to the nearest 0.0001 g, were placed in an HPV-80 vessel and 5.0 ml of HCl, 2.0 ml of  $\text{HNO}_3$ , 0.1 ml of HF and 100 ng of Sc [used as the internal standard (IS)] were added. The vessel was closed with the appropriate device, and then placed on a carousel and a one-step microwave program of 360 W lasting 30 min was applied. (The heating program was developed for the simultaneous use of three vessels.) After the heating step, the vessel was cooled to room temperature, opened and the solution obtained poured into a 50 ml PTFE beaker; 1.0 ml of HF plus 0.75 ml of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  were added and the solution was evaporated until the appearance of sulfur trioxide fumes. Fuming was continued for 5 min to remove any silicon dioxide completely. The salts were dissolved in water and transferred into a 50 ml poly(propylene) calibrated flask, diluted to the mark with water and mixed. A 20.0 ml aliquot of this solution was transferred into a mercury cathode electrolysis cell<sup>9</sup> (Fig. 1) and electrolysed using a high current density ( $>0.17\text{ A cm}^{-2}$ ) until the solution was free from Fe (about 10 min). The resulting electrolyte was used for measurement of Ca content. Blank solutions were prepared according to the same preparation procedure but without Fe.

### Calibration Samples

Five calibration standard solutions of 20, 50, 100, 150 and 200  $\text{ng ml}^{-1}$  of Ca, prepared from a stock Ca standard solution



**Fig. 1** Mercury cathode cell.<sup>9</sup> A, Cylindrical glass vessel (5 cm diameter) with conical base; B, two-way stopcock; C, levelling bulb; D, platinum gauze; E, mechanical stirrer; and F, platinum wire

of  $10 \mu\text{g ml}^{-1}$ , and a blank solution were employed. These standards and blank solutions, spiked with  $2 \text{ ng ml}^{-1}$  of Sc as the IS, were prepared in a 1.5% v/v  $\text{H}_2\text{SO}_4$  medium to matrix match the acid in the sample solutions.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Sample Treatment

The chemical determination of Ca in steels is hampered by the dissolution behaviour of different Ca inclusions. The Ca is present as compounds that cannot be completely brought into solution by treatment with acids, there then being a risk that Ca is present in insoluble residues persisting after acid treatment at atmospheric pressure. The usual procedure for determining the total Ca content in steels consists of dissolving the sample in acid and then melting the possible insoluble residue with an alkaline flux. This procedure is time consuming and, in addition, increases the risk of contamination and the range of salts present in the solution. Hence presenting difficulties in the subsequent determination by ICP-MS. The importance of complete sample dissolution, thereby eliminating the need for filtering off insoluble residues and their subsequent fusion, is now generally agreed upon. In recent years the use of microwave systems for eliminating dissolution problems for a large variety of samples has been reported and the application of the microwave oven for fast dissolution of test samples is now common laboratory practice.<sup>10</sup> Microwave dissolution in closed vessels is a promising alternative sample preparation system to the hot-plate for total Ca determinations in steel samples. Hence for ICP-MS, the main advantages of this digestion technique are the low amounts of reagents used and the low sample manipulation which reduces the risk of contamination and provides low blank values. The blank value incurred during sample preparation in the determination of Ca is a very important parameter, frequently degrading the determination limit. Reagents of the highest available purity were used in order to obtain low and precise procedural blanks. High-pressure vessels and a one-step acid decomposition heating program (360 W pulsed power for 30 min), developed during previous work,<sup>8</sup> were used to dissolve all the Ca compounds completely.

Blank solutions were prepared according to the same preparation procedure and, for each series of blank and samples, all reagents, including water, were from the same batch.

### Spectral Interferences

The dominant ions in the mass spectrum obtained under 'normal' operating conditions are  $\text{O}^+$  and  $\text{Ar}^+$  at  $m/z$  16 and 40. The  $^{40}\text{Ar}$  ions interfere with the detection of  $^{40}\text{Ca}$ , the most abundant isotope of this element (96.97%). This is a serious problem in the determination of low Ca levels, making necessary the use of  $^{44}\text{Ca}$ , the second most important naturally occurring isotope of Ca, having an abundance of only 2.06%. Additionally,  $^{44}\text{Ca}$  suffers from isobaric overlap from  $^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$ , and a background contribution from  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  can also be observed. As Si and C are common elements in steel samples, sample solutions after microwave digestion were treated with  $\text{H}_2\text{SO}_4$  plus HF to remove completely C as  $\text{CO}_2$  and Si as  $\text{SiF}_4$ , to avoid their isobaric interferences. Although  $\text{CaSO}_4$  has a low solubility ( $k_s = 1.2 \times 10^{-6}$ ), complete recoveries of Ca were found for the range of Ca levels tested.

However, for the determination of Ca at very low concentration levels, the total amount of dissolved solids in the analyte solutions that can be tolerated is limited, so that sufficiently low pretreatment limits cannot be determined without sample pretreatment. To eliminate this matrix limitation, a matrix removal step was incorporated in the process prior to the analytical measurement. One of the most satisfac-

tory methods for the complete separation of large amounts of Fe in a single operation is that in which the Fe is electrolytically deposited at a mercury cathode in dilute  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Calcium, together with elements such as Al, Ti, Zr, P, V and U, can be quickly and quantitatively separated from Fe, Cr, Ni, Cu, Co, Sn and Mo which are deposited at the mercury cathode. From the solution in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  obtained with the described dissolution procedure, using the mercury cell shown in Fig. 1, applying a current density of approximately  $4 \text{ A}$  ( $0.2 \text{ A cm}^{-2}$ ), a rapid deposition of the matrix elements was obtained; 0.1 g of Fe did not require more than 10 min, after this time no test for Fe was found to be positive in the electrolyte in any instance.

After removal of C and Si and matrix separation by electrolysis, the only source of interferences due to the sample composition and the sample preparation procedure resulted from the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  present in the electrolyte ( $0.27 \text{ mol l}^{-1}$ ). Vanhaecke *et al.*<sup>11</sup> found that the signals from low relative atomic mass analytes were greatly suppressed in a  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  matrix compared with  $0.14 \text{ mol l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ . It is common practice to add an IS to sample, standards and blank solutions to correct for matrix-induced signal suppression or enhancement. It is also known that the IS should closely match the analyte in terms of mass number and ionization potential, in order to obtain accurate results. Thus, the internal standardization technique was applied to compensate for any variations in instrument sensitivity, nebulization efficiency and to minimize matrix effects. In the present work,  $^{45}\text{Sc}$  (ionization potential 6.54 eV) was selected as the IS for  $^{44}\text{Ca}$  measurements (ionization potential 6.11 eV).

### Flow Injection Microsampling

Prolonged aspiration of dilute  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leads to serious degradation of the nickel sampler cones used in the interface region of the ICP-MS instrument. To overcome this problem, FI was used as a micro-sampling system. Flow injection has been used with ICP-MS to extend its capabilities, permitting the analysis of samples that are incompatible with continuous nebulization.<sup>12</sup> Since only discrete volumes are introduced into a carrier stream which is fed into the nebulizer, degradation of the cones is avoided. The final figures of merit for FI are determined by the dispersion (relationship between the instrument response, when an undiluted solution flows through to the detector and the response obtained when a discrete solution flows through). Recently, Beauchemin<sup>13</sup> used a gaseous carrier in FI with ICP-MS detection to try to combine the advantages of FI with those of mixed-gas plasmas; in addition, with gaseous carrier based FI, reduced dispersion of the sample plug occurred, resulting in larger and sharper peaks. However, as a carrier solution was no longer used to wash the system, large memory effects were also observed. To overcome this problem Craig and Beauchemin<sup>14</sup> used a segmented air-water carrier produced by pumping air and water in parallel and merging the two flows *via* a T-piece (1 mm i.d.).

In the present study air and water were used as carriers and both streams were controlled by a two-way valve. In the first stage air was introduced to flush out the sample plug and after this dilute  $\text{HNO}_3$  was used as a carrier to wash the entire circuit. To optimize the different operating parameters, a blank and a  $100 \text{ ng ml}^{-1}$  Ca standard solution were used. Dispersion depends on the injection volume as well as the length and size of the tubing connecting the injection port to the nebulizer.<sup>15</sup> To achieve the best sensitivity and shortest wash time, the injection valve was located as close as possible to the nebulizer.

The sample volume injected was selected by monitoring the transient signal produced from the injection of volumes of 100, 200 and 500  $\mu\text{l}$ . This signal achieved its maximum value at the highest injection volume tested (500  $\mu\text{l}$ ) when water was used as the carrier. However, when the carrier was air, this occurred

at an injection volume of 200  $\mu\text{l}$ ; with higher sample volume injections, leading to a long period where acid has access to the interface cones, a steady-state plateau was developed and resulted in no gain in sensitivity. Higher, narrower and symmetrical peaks with more reproducible injections were observed, compared with FI into water.

The  $^{44}\text{Ca}$  transient peaks with water and air as carriers from 500 and 200  $\mu\text{l}$  injections, respectively, are shown in Figs. 2 and 3.

Sensitivity was enhanced by a factor of approximately three when using an air–water carrier.

The use of 0.5% v/v  $\text{HNO}_3$  as aqueous carrier, after the air segment, reduced the memory effect favouring the wash-out. As the air stream was just before and after the sample plug, and only discrete liquid injections were made, the enhancement in the signal could also result from a decrease in the over-all solvent load. Furthermore, this is consistent with the enhancement observed with mixed-gas plasmas.

Similar trends were observed whether peak height or peak area was used. As the ELAN FI software can find the signal profile maximum but is not capable of identifying the start and end of the peak, further results were calculated using peak height, in order to minimize the error resulting from the integration of the entire signal profile obtained. Symmetrical peaks were obtained for the air carrier, and the baseline peak width was approximately half that for the water carrier. As an

enhancement in values for the signals was observed with both peak height and peak area, the improvement cannot simply be due to a reduction or elimination of dispersion; introduction of air into the carrier stream also increases the analyte transport efficiency.

Another important parameter that affects the transient signal from FI is the rate of sample delivery, the value of which depends both on pump speed and on the i.d. of the tubing. This parameter was optimized for the cross-flow nebulizer used, by monitoring the transient signal produced for different flow rate. The flow rates tested ranged from 0.9 to 5.8  $\text{ml min}^{-1}$  (these flow rates refer to water transport). When air was used as the carrier the peak height measured decreased as the uptake rate was increased; nevertheless a flow rate of 1.8  $\text{ml min}^{-1}$  was used for the remainder of the study, owing to the fact that the shapes of the transient peaks were not continuous at low uptake rates (this flow rate was obtained from a 1.14 mm i.d. tubing with a pump speed of 50  $\text{rev min}^{-1}$ ). When water was the carrier, the peak height measured reached a maximum at 2.8  $\text{ml min}^{-1}$  before decreasing very quickly. The operationing scheme of the manifold is illustrated and the programmed FI operation sequence shown in Table 2.

Operation of the system was carried out in three steps. The filling step (step 1) was programmed for 15 s. During this period pump 1 (P1) pumped sample at a flow rate of 3.6  $\text{ml min}^{-1}$  (80  $\text{rev min}^{-1}$  and 1.14 i.d. tubing), which entered valve 1 (V1), filled the loop (200  $\mu\text{l}$ ) and excess was discharged as waste; pump 2 (P2) pumped air, entering V1 at a flow rate of 1.8  $\text{ml min}^{-1}$  (40  $\text{rev min}^{-1}$  and 1.14 i.d. tubing) and was directly transported to the ICP-MS instrument. When the pre-established time had elapsed both pumps were stopped for 1 s V1 was switched to the injection position and valve 2 (V2) was changed from transporting air to transporting water. Then, for a 40 s period and at a flow rate of 3.6  $\text{ml min}^{-1}$ , P2 propelled first water, for a 20 s period (step 2) that pushed along the air inside the tubing, moving the sample plug onto the spectrometer, and cleaned the system; immediately afterwards, for another 20 s period (step 3), air flushed out the water from inside the tubing and prepared the system for the next sample measurement. The  $^{44}\text{Ca}$  and  $^{45}\text{Sc}$  transient peak signal forms for 0.27  $\text{mol l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions containing 0 (blank) and 50  $\text{ng ml}^{-1}$  of Ca plus 2  $\text{ng ml}^{-1}$  of Sc are shown in Fig. 5.

### Precision and Accuracy

A set of experiments were carried out to evaluate the performance of the developed method. The detection limit (DL) calculated on the basis of the standard deviation of ten successive measurements of the blank solution, using the criterion of 3s, was 3  $\text{ng ml}^{-1}$  of Ca. For the developed method, this value is equivalent to 0.6  $\mu\text{g g}^{-1}$  of Ca in the sample.

Reproducibility of injections into the air–water carrier was found to be better than that observed using water alone as the carrier. The precision of measurements is often the most important instrumental parameter, since good accuracy is virtually impossible without good precision. The RSD was about 15%, at the DL; as the concentration increased and approached ten times the DL, the precision improved in proportion. At concentration levels of from 10 to 100 times the DL, the RSD values found remained stable at approximately 1%.

The accuracy of the developed air–water FI method was determined by analysing the following certified reference steel materials: JSS 169–5 and 171–5, from the Japanese Standards of Iron and Steel; and ECRMs 195–1 (Cr–Ni–steel) and 096 (low-S low-Ca steel), from the Bureau of Analysed Samples. Four separate solutions were analysed, each with three replicates. Measurements were carried out using  $^{44}\text{Ca}$ : $^{45}\text{Sc}$  ratios.

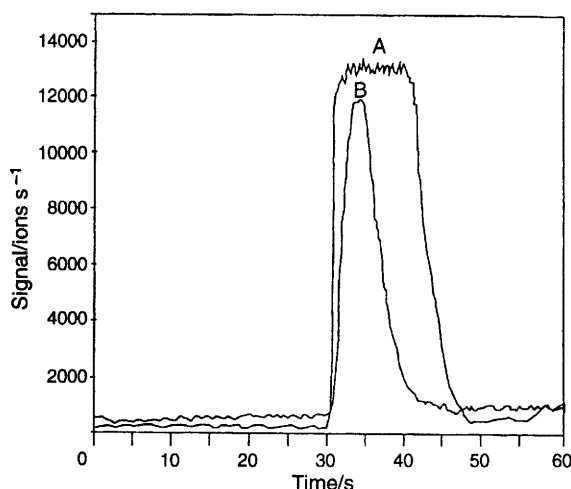


Fig. 2  $^{44}\text{Ca}$  transient peak signals from a 500  $\mu\text{l}$  sample loop: A, air carrier; B, water carrier

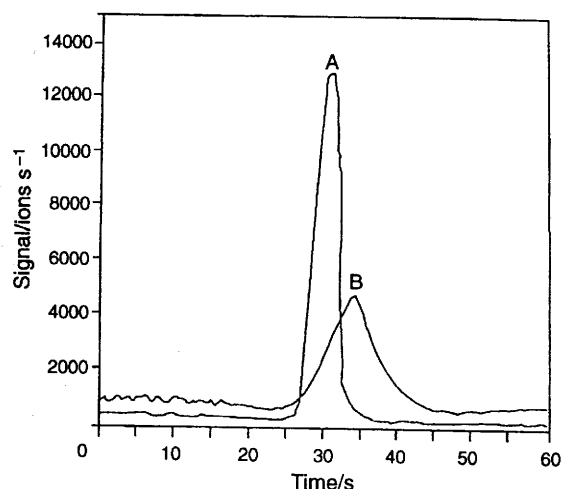


Fig. 3  $^{44}\text{Ca}$  transient peak signals from a 200  $\mu\text{l}$  sample loop: A, air carrier; B, water carrier

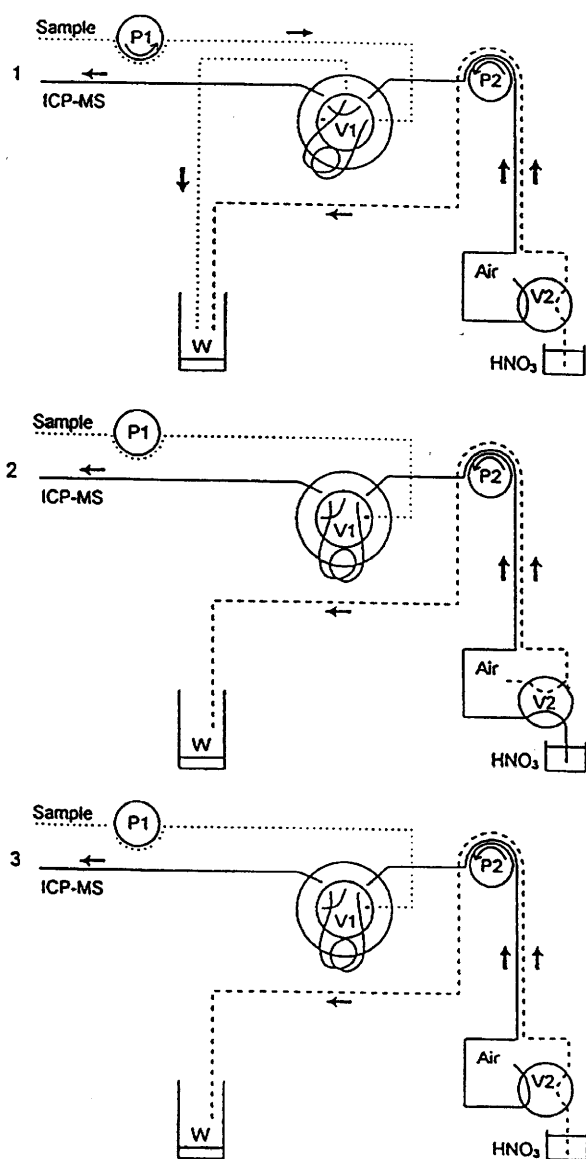


Fig. 4 Manifold operating scheme: 1, filling step; and 2 and 3, measurement and cleaning steps. P1 and P2, pumps; V1 and V2, valves; and W, waste

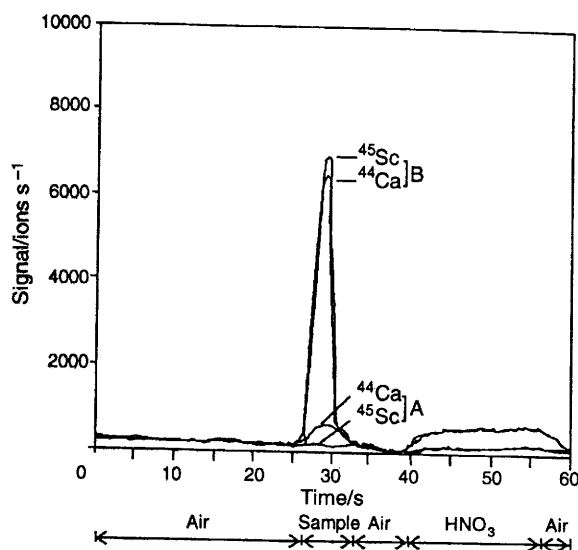


Fig. 5 <sup>44</sup>Ca and <sup>45</sup>Sc transient peak signals: A, blank; B, 50 ng ml<sup>-1</sup> of Ca and 2 ng ml<sup>-1</sup> of Sc

Table 3 Ca results (in  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) of certified reference steel samples

Sample	Certified*	Found value $n=9$ <sup>†</sup>
JSS-169-5	12 (1.2)	13.2 ± 0.12
JSS-171-5	28 (1.2)	27.4 ± 0.32
BAS-195-1(C)	17 (2)	15.2 ± 0.15
BAS-096-1(C)	21 (3)	24.3 ± 0.25

\* Standard deviation of the interlaboratory means.

<sup>†</sup> Precision expressed as the standard deviation.

The results shown in Table 3 compare the certified values and the mean values obtained with the developed method.

## CONCLUSIONS

Air–water FI can be used successfully with ICP-MS for the determination of low contents of Ca in steel samples. The system enables the analysis of 0.27 mol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions without interference problems because only small volumes of sample are injected and transported with the carrier to the mass spectrometer, thus reducing the risk of sampler interface distortion. By appropriately selecting the operating parameters and the IS (to compensate for any remaining matrix effects), accurate quantitative determinations of total Ca in steel samples were achieved. The detection limit compared with FI using only water as the carrier, obtained using the same sample preparation procedure, was improved by a factor of three which was 15 times better than that for continuous flow sample aspiration of a 0.10% m/v Fe matrix solution. Four certified reference materials were analysed to test the developed method and good agreement with certified values was obtained.

This research work was carried out with financial support from the European Community for Steel and Carbon (ECSC) and from the Comision Interministerial de Ciencia y Tecnologia (CICYT).

## REFERENCES

- Kiessling, R., *Non-metallic Inclusions in Steel. Part V*, Institute of Metals, London, Book number 411, 1989, pp. 50–63.
- Nadif, M., and Gatellier, C., *Rev. Metall. Cah. Inf.*, Tech. 1986, **83**, 377.
- ISO Standard 10697-2, International Organization for Standardization, 1994.
- Fu, B., Ottaway, J. M., Marshall, J., and Littlejohn, D., *Anal. Chim. Acta*, 1984, **161**, 265.
- Marshall J., Carrol, J., Crighton, J. S., and Barnard, C. L. R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 319R.
- Jiang, S. J., Houk, R. S., and Stevens, M. A., *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 1217.
- Tanner, S. D., Paul, M., Beres, S. A., and Denoyer, E. R., *At. Spectrosc.*, 1995, **16**, 16.
- Del Monte Tamba, M. G., Falciani, R., Dorado López, T., and Gómez Coedo, A., *Analyst*, 1994, **119**, 2081.
- Lundell, G. E. F., Hoffman, J. I. and Bright, H. A., *Chemical Analysis of Iron and steel*, John Wiley, New York, 1946, p. 48.
- Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice*, eds. Kingston, H. M., and Jassie, L. B., ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington DC, 1988.
- Vanhaecke, F., Vanhoe, H., Vandecasteele, C. and Dams, R., *Anal. Chim. Acta*, 1991, **244**, 115.
- Peng, Z., Klinkenberg, H., Beeren, T. and Van Borm, W., *Spectrochim. Acta, Part B*, 1991, **46**, 1051.
- Beauchemin, D., *Analyst*, 1993, **118**, 815.
- Craig, J. M., and Beauchemin, D., *Analyst*, 1994, **119**, 1677.
- Jarvis, K. E., Gray, A. L., and Houk R. S., *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, Glasgow, 1992.

Paper 6/02129H

Received March 26, 1996

Accepted August 12, 1996

# Determination of Phosphorus Content in Steels Using Flow Injection into an Argon-Water Carrier for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

A. G. COEDO, T. DORADO, I. PADILLA and F. J. ALGUACIL

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Gregorio del Amo, 8, 28040-Madrid, Spain.

(Received on April 21, 1997; accepted in final form on May 16, 1997)

This paper describes a methodology for the determination of phosphorus in steels using argon-water carrier, in flow injection with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.  $^{31}\text{P}$  is a monoisotopic element and its determination, at very low levels, is very difficult due to contamination problems and interference inherent in the plasma and solvents. These unduly raise the background being necessary a sample pretreatment step to achieve the required contents. To dissolve the samples in this study, a microwave digestion system was applied to minimize the sample preparation time, the quantities of reagents and the risk of contamination. A mercury cathode electrolysis was used for performing a rapid matrix removal/analyte enrichment. The use of an argon-water stream as carrier yielded an enhancement in sensitivity and the detection limit was improved by a factor of approximately 2.5 when compared with that experienced using flow injection into an all-water carrier. Optimization of the operating conditions for the argon-water flow injection and for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, were selected with respect to the peak height sensitivity and were found to be dependent on the nebulizer gas flow-rate, the radio frequency power, the sample injection volume and the carrier flow-rate. The detection limit based on a sample rate of  $0.02\text{ g ml}^{-1}$  was  $0.4\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  and the relative standard deviations at 100 and  $10\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  P solution were 2.0 and 15% respectively. Data are presented for 3 Standard Reference Materials: JSS 003-2, (from Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials); and ECRM<sub>s</sub> 285-1 and 278-1 (from Bureau of Analysed Samples LTD).

**KEY WORDS:** phosphorus determination; Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; flow injection; argon-water-flow-injection.

## 1. Introduction

The current production of cleaner steels, low in phosphorus content and with consistently high mechanical properties, necessitate the detection of phosphorus at concentrations of  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  range. Most of the existing methods show that the determination of phosphorus is subject to various forms of interference which are dependent upon the concentrations of the particular elements. In an endeavour to eliminate interfering ions, Davies *et al.*<sup>1)</sup> developed a separative technique in which phosphorus, as  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ion, was deposited on an alumina column and any interfering ions in the solution were removed by washing with water. Phosphate ions were eluted from the column using NaOH solution, and the phosphate was determined colorimetrically.

Previous attempts in ICP atomic emission spectroscopy (AES) to determine phosphorus have yielded only limited practical utility. In this manner McLeod *et al.*<sup>2)</sup> incorporated the same separation system developed by Davies,<sup>1)</sup> to a Flow Injection Analysis (FIA) system for performing a rapid analyte enrichment-matrix removal in Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The methodology is appropriate

for characterization of the phosphate deposition and elution processes, but less suited for a P content of less than 0.001%, which would require high pre-concentration factors since a range of large capacity sample injection loops would be necessary.

Another attempt in ICP-AES to determine phosphorus had been developed previously by the authors,<sup>3)</sup> using direct solutions and an analytical line of low sensitivity, as a consequence of the spectral interference of the matrix (Fe) on the most analytical lines of phosphorus.

A review of existing analytical standards for the determination of phosphorus, does not satisfactorily resolve this problem for the lowest levels of concentration either. The International Organization for Standardization<sup>4)</sup> has developed a standard method for spectrophotometric determination of phosphorus applicable to contents higher than 0.001%. This method is subject to interference due to arsenic, hafnium, niobium, tantalum, titanium and tungsten, and an intimate knowledge of the composition of steel is necessary before the accurate determination of phosphorus can be carried out. The procedure is time-consuming, tedious and requires a high degree of skill on the part of the analyst to ensure precise and accurate results.

Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) has become a well established technique for trace element analysis with application in a variety of technologies.<sup>5)</sup> For metals, in particular, detection limits are frequently in the sub-ppb range. They have ionization energies that are below that of Ar (15.76 eV) and therefore exist in the ICP mostly as positive ions at levels approaching 100%. In contrast, many nonmetals, such as P (10.12 eV), have ionization energies close to that of Ar and will not form positive ions to the same extent. Houk *et al.*<sup>6)</sup> calculated, from the Saha equation, experimental values for degree of ionization, (%) of  $M^+$ , for almost all the elements in the periodic table. For phosphorus, this value is 33% and consequently the detection sensitivity for P is low. Taking into account that nonmetals have higher electron affinities than do metals, several workers have evaluated the detection of phosphorus, as negative ions, by ICP-MS and compared with the results obtained for positive ion detection.<sup>7-9)</sup> The negative ion detection provided a simpler background spectrum than for positive ions, although the base-line background level was a factor 50 times higher, making the detection of phosphorus possible only when a relatively high concentration was present in the sample.

LaFreniere *et al.*<sup>10)</sup> made notable improvements in the detection sensitivity of nonmetals, principally of halogens, by detecting vacuum ultraviolet radiation from ICP through an optical sampling orifice.

Determination of nonmetals as positive ions have also been investigated by several authors using different plasma sources (ICP, MIP) as the ion source for a quadrupole mass spectrometer. The field of application was principally for halogenated organic compounds.<sup>11,12)</sup>

<sup>31</sup>P is an element that is not subject to interference, as a positive ion, from isotopes of other elements. However, it is a problematic element when using the ICP-MS technique. The first difficulty is that it is mono-isotopic at  $m/z$  31 and, at this mass, there is a significant interference by background ions resulting from plasma gases and solvents, principally  $NOH^+$ . Secondly, its detection sensitivity is poor, as P only exists as a positive ion at a level of about 33%. The use of PO (phosphorus monoxide) emission for the determination of phosphorus was developed by Liang *et al.*,<sup>13)</sup> and applied to nickel alloys by laser-excited fluorescence. The potential application of PO emission ( $m/z$  47) for the determination of phosphorus in steel samples by ICP-MS was not possible due to poor sensitivity and significant interference from Ti at this same mass. Thus phosphorus can not be determined unless its concentration is higher than the interfering species or when a relatively high concentration is present in the sample. The use of higher test samples ( $> 2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-1}$ ) does not resolve the problem either due to the limited tolerance of ICP-MS to high levels of total dissolved solids, as well as to matrix effects caused by the presence of elevated concentrations of a single or a small number of matrix elements. To remove deleterious matrix components, separating and preconcentrating analyte elements, is becoming more and more attractive, along with the important improvements in the limits of quantification.

In the endeavour to eliminate as many interference ions as possible and to preconcentrate analyte, a separative technique involving matrix removal by mercury cathode electrolysis was applied. This paper describes a preliminary characterization of ICP-MS with FI into an argon-water carrier applied to the determination of trace phosphorus in iron and steel.

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentation

The ICP-MS instrument was a Perkin-Elmer SCIEX ELAN 500 with ELAN 5000 software, in conjunction with a FIAS-200 Perkin-Elmer GmbH. The FI system was directly connected to the ELAN 500 cross-flow nebulizer and the measurements were controlled by the ICP-MS system software. **Tables 1** and **2** summarize, respectively, the operating conditions of the Spectrometer and the FIAS sampling programme that were used throughout this study.

Microwave-oven, Milestone MLS-1200 with programmable power control, and high pressure digestion vessels (type HPV-80, volume 80 ml, material PTFE-TFM [Polytetrafluoroethylene-tetrafluoromethoxil] with 4 mm sealing disc, maximum operating pressure 15 MPa), were used for decomposition of steel samples. **Table 3** details the digestion programme applied.

**Table 1.** ICP-MS operating conditions.

RF power/W	1 400
Plasma gas flow rate/ $\text{min}^{-1}$	12.50
Auxiliary gas flow rate/ $\text{min}^{-1}$	1.300
Nebulizer gas flow rate/ $\text{min}^{-1}$	1.150
Sampler and skimmer cones	Nickel
Interface running pressure/Pa	150–280
Mass spectrometer running pressure/Pa	$200 \times 10^{-5}$
Isotope measure	<sup>31</sup> P
Dwell time/ms	150
Readings/Replicate	200
Number of replicates	3
Total analysis time per sample/s	90
Scanning mode	Peak hop transient

**Table 2.** FIAS sampling programme.

Step	Time (s)	Pump 1 ( $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Pump 2 ( $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Valve injection sample Position	Valve carrier Position
1	15	3.6	1.8	1	1
2	1	0	0	2	2
3 (*)	20	0	3.6	2	2
4	20	0	3.6	2	1

Pump tubing: 1.14 mm i.d.

Pump 1: sample flow rate. Pump 2: carrier flow rate

Injection sample valve: Position 1: fill loop

Position 2: sample to nebulizer

Carrier valve: Position 1: argon carrier

Position 2: water carrier (0.5% V/V  $HNO_3$ )

(\*): reading step



**Table 3.** Heating programme for the dissolution samples.

Step	Power/W	Time/min
1	250	5
2	320	15
3	250	5

## 2.2. Reagents and Samples

All reagents used were from SIGMA-ALDRICH: 20% m/V hydrochloric acid, 70% nitric acid, 48% m/V hydrofluoric acid and 95–98% m/V sulfuric acid (all of them double distilled) and Mercury (99.9995% A.C.S. reagent). Deionized water of 18 M $\Omega$ /cm specific resistivity was used throughout, prepared with a Millipore water purification system. Standard solutions were prepared from 10  $\mu$ g ml<sup>-1</sup> stock phosphorus solution, from the commercially available atomic spectrometric elemental standards. All storage containers and vessels were made of PTFE and washed, first in 50% hydrochloric acid, then in water, and soaked in 5% nitric acid for two days, and finally rinsed three times with deionized water before use, or pre-rinsed several times with the solution to be stored in them. 0.5% V/V HNO<sub>3</sub> solution was used as the water carrier, to perform the argon-water carrier system.

The validation of the developed method was carried out by using the following standard reference materials: JSS 003-2, (Pure iron from Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials); and ECRM<sub>s</sub> 285-1 and 278-1 (Highly alloyed steels from the Bureau of Analysed Samples LTD).

## 2.3. Sample Dissolution

0.10 g steel shavings, weighed to the nearest 0.0001 g, were placed in a HPV-80 digestion vessel and 5.0 ml of HCl, 2.0 ml of HNO<sub>3</sub>, 0.1 ml of HF were added. The vessel was closed with the appropriate device and then placed on a carousel and the digestion programme shown on Table 3 was applied (this programme was developed for the simultaneous use of three vessels).

The digestion vessels were cooled to room temperature, opened and conditioned for the mercury cathode electrolysis process. For that, the sample dissolution was poured into a 50 ml PTFE beaker, 0.5 ml of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> were added and the solution was evaporated to continued fuming until the generation of sulphuric acid fumes ceased. The walls of the beaker were rinsed with a small stream of water and heated to dissolve the salts, and the solution was transferred to a mercury cathode electrolysis cell.<sup>14)</sup> The components of the electrolysis cell and the current density used, were the same as previously described.<sup>15)</sup> The electrolyte was concentrated to 5 ml and used directly for the measurement.

Matrix blank solutions were prepared according to the same procedure but without iron.

## 2.4. Calibration Samples

Five phosphorus standard solutions were prepared in order of increasing concentration: 0, 20, 50, 100 and 200 ng ml<sup>-1</sup>. These standards were prepared in a 0.072 mol

l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium for acid matrix-matching with the test samples.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. Sample Treatment

Having demonstrated that most of the existing methods for the determination of phosphorus are subject to very significant contamination problems, to various forms of inter-elemental interference and also to difficulties in the determination of the lowest concentration levels, it is advisable to develop a suitable dissolution procedure and sample pretreatment, to eliminate interfering ions and to separate the analyte from the matrix. This separation would not only remove possible matrix effects but, more importantly, it would also enable the preconcentration of solutions, producing important improvements in the limits of quantification. The use of a microwave digestion system and high pressure vessels presents a promising alternative system to the classic dissolution procedures, principally with relation to the serious contamination problems of phosphorus. The study of the possibilities of the ICP-MS technique for phosphorus determination at very low levels reveals the existence of polyatomic ion species which occur at the same nominal mass as phosphorus.<sup>16,17)</sup> Such species give rise to background signals degrading the instrumental detection limits. The use of higher test samples does not resolve the problem due to the limited tolerance of ICP-MS to high levels of total dissolved solids, and to matrix effects caused by the presence of elevated concentrations of a single or a small number of matrix elements. Through electrolysis with a mercury cathode in diluted sulphuric acid solution, P, Al, Ti, Zr, V and U were quantitatively separated from Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Sn and Mo which are deposited in the mercury cathode.

For each series of blank solutions and samples, all reagents, including water, were from the same batch and prepared according to the same procedure.

### 3.2. Spectral Interference

<sup>31</sup>P is subject to interference due to NOH, <sup>15</sup>NO and <sup>12</sup>C<sup>18</sup>OH resulting from the gas species due to C, N, O, and H which predominate at lower masses. These species raise the background signal, thus degrading the instrumental detection limit of phosphorus. Additionally, <sup>31</sup>P has an ionization energy of 10.12 eV, very close to that of Ar (15.76 eV) and will form positive ions at a very low level, around 33%, and consequently the detection sensitivity will be low.

Therefore for the determination of P at very low concentration levels, and due to the limited tolerance of ICP-MS to high levels of total dissolved solids, it is not possible to obtain sufficiently low concentration limits under standard analytical conditions.

To remove deleterious matrix components, a pretreatment of the dissolved sample was incorporated to the process before doing the analytical measurement. One of the most satisfactory method for the complete separation of large amounts of iron is that in which the

iron is electrolytically deposited in a mercury cathode from a dilute sulphuric acid solution by using the mercury cell. P, together with other minor elements, are quantitatively separated from iron and other elements matrix alloyed (Cr, Mo, Ni and Co), which are deposited in the mercury cathode; 0.1 g of sample was deposited in about 20 min at a current density of approximately 4 A ( $0.2 \text{ A cm}^{-2}$ ). The electrolysis was concluded conducting a negative test of iron in the electrolyte by treating a drop of electrolyte with a drop of a freshly prepared 1% solution of potassium ferricyanide. Iron, and other elements matrix alloyed, were analysed in the electrolyte solution by atomic absorption and spectrophotometric techniques. The analytical results were lower than 0.05% for each. The only source of interference in the final solution appeared as a result of the sulphuric acid present in the electrolyte ( $0.072 \text{ mol l}^{-1}$ ). Tan *et al.*<sup>17)</sup> found that the intensity of the background spectra of distilled-water (oxygen, hydroxyl and argon species) is suppressed by a factor of about five in the presence of 5% sulphuric acid. Although the quantity of sulphuric acid in the analytical sample is lower, this also affects the intensity of the measurements with relation to the theoretical standards in distilled water by a factor of about 1.5. Matrix matching of standards and samples, was the practical solution to eliminate this interference and transport effects due to different viscosities.

### 3.3. Flow Injection System

In order to improve the analytical capabilities of ICP-MS, several workers reported that the addition of nitrogen, air or oxygen to the plasma gas or as a sheath around the nebulizer gas flow, improved sensitivity.<sup>18,19)</sup> On the other hand, FI coupled with ICP-MS is currently being used as interesting alternative to continuous nebulization for the introduction of difficult samples. The continuous rinsing of the sample introduction system by the carrier allows the analysis of samples with high levels of dissolved solids and concentrated acids.

The FI-ICP-MS technique using an air carrier has recently been reported by Bauchemin.<sup>20)</sup> The obtained results proved an enhancement of sensitivity, (possibly by increasing ionization due to a decrease in the solvent load in the plasma), compared with that observed by continuous nebulization, but the beneficial rinsing effect of water was lost and large memory effects were observed. Preliminary studies using an air-segmented water carrier stream, indicated that the dispersion and the memory effects were reduced, compared with an air carrier.

In the present work, argon-water carriers were used and both streams were controlled by a two-way valve as previously described.<sup>15)</sup> All the operating conditions were optimized using a blank solution and  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  P standard solution. As the dispersion in FI depends on the injected volume, the flow rate of the carrier stream and the length and inner diameter of the tube connecting the injection point to the nebulizer, the best sensitivity was obtained when the injection valve was located as close as possible to the nebulizer.

Searches were made to obtain the optimum operating values of the nebulizer flow rate and the r.f. power, as

the most critical ICP-MS parameters with respect to the peak height of analyte signals. The influence of the forward power (1.2–1.5 kW) at different nebulizer gas flows ( $0.9\text{--}1.5 \text{ l min}^{-1}$ ) demonstrated that below  $1.0 \text{ l min}^{-1}$  did not occur in effective nebulization. For 0.5% v/v nitric acid solutions, an aerosol carrier gas flow rate of  $1.5 \text{ l min}^{-1}$  provides the best sensitivity for  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  P. This value reaches a peak at 1.4 kW. However if a sulphuric medium is present, the signal depression increases at nebulizer gas flows in excess of  $1.15 \text{ l min}^{-1}$  and the minimum influence occurs at this value. From this test, the selected optimum values were forward power 1.4 kW and aerosol carrier gas flow rate  $1.15 \text{ l min}^{-1}$ . **Figures 1(a)–1(b)** show the results of this test in 0.5% v/v  $\text{HNO}_3$  (a) and in  $0.072 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  (b).

The injection loop size was selected from the peak height signal produced by 100, 200 and  $500 \mu\text{l}$ . With water as the carrier, the signal increases with the volume of sample injected, reaching its maximum value at  $500 \mu\text{l}$ . When the argon carrier is used, this maximum value is reached at  $200 \mu\text{l}$  and is essentially constant with increasing injection volume. This response may indicate that an injection volume of  $500 \mu\text{l}$  is too large and the effect produced by the argon is lost as the sample passes through the plasma nearly to continuous nebulization. Asymmetric FI peaks were observed with water as the carrier, but narrow and symmetrical peaks were obtained with argon. The baseline peak width was approximately half with argon than with water. **Figures 2 and 3** show the flow injection peaks for 500 and  $200 \mu\text{l}$  injections, respectively, of  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  P standard solution in the water carrier and in the argon carrier. The decrease in sensitivity that occurs with a reduction in injection loop size is lessened when injecting the sample into argon carrier. Based on this observation,  $200 \mu\text{l}$  were chosen as the sample injection volume.

Another important parameter which affects the FI transient signal is the sample delivery rate which depends on the carrier flow rate and on the i.d. of the tubing. The effect of uptake on the signal profile peak height was tested from  $0.9$  to  $5.8 \text{ ml min}^{-1}$ , (flow rate values referred to water transport), for  $200 \mu\text{l}$  injections of  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  P, in either water or argon carrier, and showed higher response with argon than with water. When water was the carrier, the measured peak height reached a maximum at  $2.8 \text{ ml min}^{-1}$ . When argon was used, the signal decreased as the uptake rate was increased. The flow rate of  $3.6 \text{ ml min}^{-1}$  was used for the remainder of the study; this value was obtained with the use of a tubing i.d. of 1.14 mm and a pump speed of 80 rpm.

Table 2 gives details of the FIAS sampling programme which consists of the following steps: (step 1) a load step to fill the injection loop with sample (pump 1) and to pump argon to the ICP-MS spectrometer (pump 2); (step 2) a period of 1 sec with both pumps stopped and a change in the position of the valves; (step 3) an injection and reading step using water as carrier for a period of 20 s; water pushes on the argon inside of the conduction, moving out the sample plug to the spectrometer and cleanses the system; (step 4) afterwards for another 20 sec period, argon pushes out the water preparing the

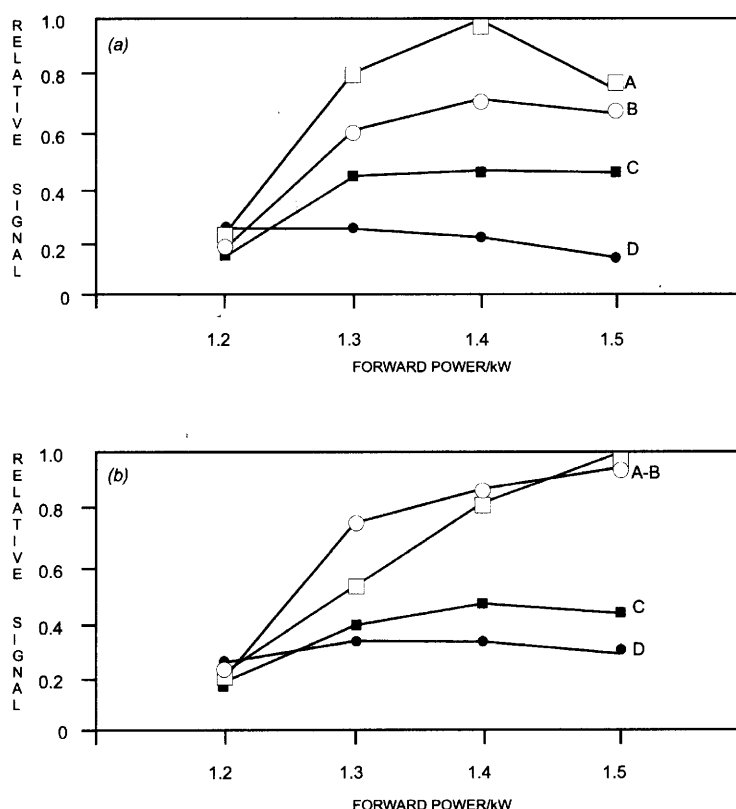


Fig. 1. Variation of peak height as a function of forward power: (a) 100 µg l⁻¹ P in 0.5% v/v HNO₃ acid; (b) 100 µg l⁻¹ P in 0.072 mol l⁻¹ H₂SO₄ acid, at different aerosol carrier gas flows of A = 1.5; B = 1.15; C = 1.1; D = 0.9 l min⁻¹.

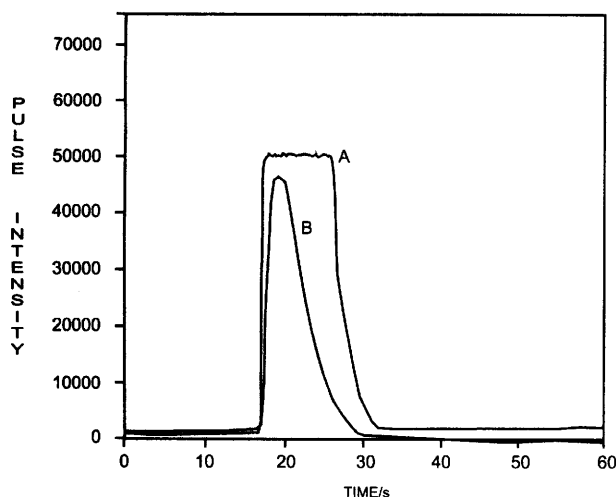


Fig. 2. ³¹P transient peak signals for 500 µl injections: A, argon carrier; B, water carrier.

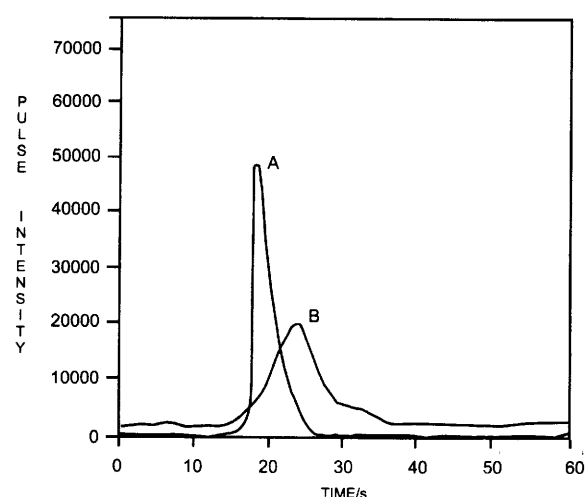


Fig. 3. ³¹P transient peak signals for 200 µl injections: A, argon carrier; B, water carrier.

system for the next measurement.

Figure 4 represents the same schematic diagram of the flow-injection analyzer as those described in Ref. 15).

Figure 5 illustrates the transient peak signal of 0 (blank) and 100 µg l⁻¹ P solutions in 0.072 mol l⁻¹ sulphuric acid medium.

### 3.4. Precision and Accuracy

Detection limit (DL) was estimated by preparing a 0.1% m/V high purity iron matrix solution, using the entire sample preparation procedure, and then determining the analyte concentration equivalent to three times the standard deviation (3S<sub>b</sub>) of 10 consecutive injections

of the matrix solution. This value was 8 µg l⁻¹ of P. From the developed method this value is equivalent to 0.4 µg g⁻¹ P in the sample. When water was used as a carrier, the DL was approximately 2.5 times that of those obtained using argon-water carrier. The DL calculated previously by Kuss,<sup>21)</sup> using ICP-MS and continuous nebulization of 0.1% m/v iron solutions, was 69.5 µg l⁻¹. This value was perceptively higher than the previous one obtained when using FI-argon-water carrier.

The precision was evaluated from four independent measurements of a matrix-matched solution at two concentration levels. One of them, at the detection limit level and the other, at a concentration level 10 times DL.

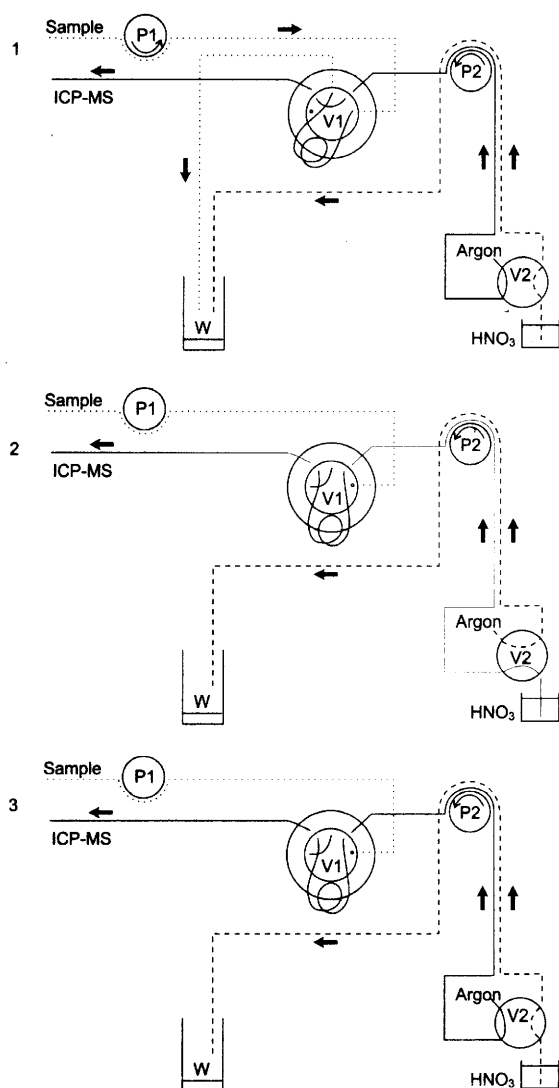


Fig. 4. Manifold operating scheme: 1, filling step; 2-3 measurement and cleaning steps. P1-P2, pumps; V1-V2, valves; W, waste.

The RSD values were about 15 and 2.0% respectively and the standard deviation values were calculated from 6 consecutive injections.

In order to check the accuracy of the developed argon-water FI method, three standard reference materials were analyzed: JSS 003-2, (from Japanese Iron and Steel Certified Reference Materials); and ECRM<sub>s</sub> 285-1 and 278-1 (from Bureau of Analysed Samples LTD). Four independent solutions, each with three replicates were analyzed and Table 4 presents a comparison between the mean values obtained and the certified values.

#### 4. Conclusions

Some of the advantages of using FI into a gaseous carrier, compared with FI in water, were used to improve the possibilities of the application of ICP-MS to the determination of phosphorus.

Matrix effects were eliminated by a mercury cathode electrolysis separation and the final analytical solutions: samples, standards and blanks, were prepared in a similar sulphuric acid medium. Memory effects were significantly

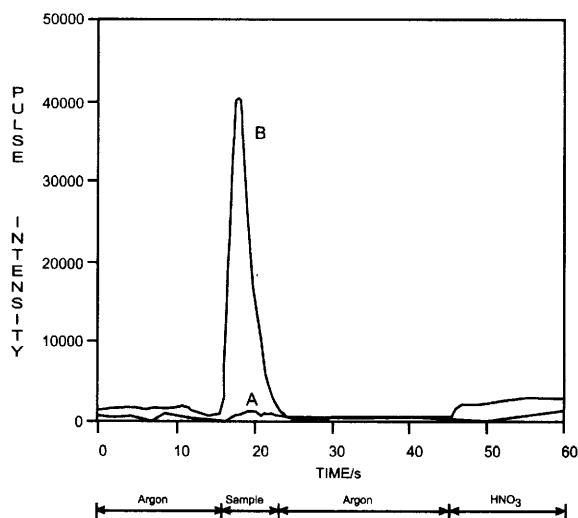


Fig. 5. <sup>31</sup>P transient peak signals of 200 µl injections: A, blank; B, 100 µg l<sup>-1</sup> P.

Table 4. Phosphorus results (µg g<sup>-1</sup>) of Standard Reference Materials and precision (expressed as RSD).

Sample	Certified (*)	Found (**)
JSS 003-2	11 (0.6)	12.5 ± 0.13
ECRM 285-1	30 (10)	28.5 ± 0.14
ECRM 278-1	154 (14)	150.0 ± 0.36

(\*) Standard deviation of interlaboratories mean. (\*\*) Precision expressed as standard deviation.

reduced by rinsing the sampling system for 20 sec with 0.5% V/V nitric acid, between injections. One of the most significant problems found was the purity of chemicals and blank contamination. Although the material used in this work was carefully cleaned several times with acid mixtures intended for sample dissolution, high blank levels were still found in several tests.

#### Acknowledgments

This work was carried out with the financial support from the European Community for Steel and Carbon (ECSC) and from the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT).

#### REFERENCES

- 1) J. E. Davies, R. Grzeskowiak and J. Mendham: *J. Chromatography*, **201** (1980), 305.
- 2) C. W. McLeod, I. G. Cook, J. E. Davies and J. Queay: *Spectrochim. Acta*, **40B** (1985), Nos. 1/2, 57.
- 3) A. G. Coedo, T. Dorado and F. Valle: VII Congreso Nacional de Química, ANQUE, Madrid, (1989), 105.
- 4) ISO 10714:1992. Steel and Iron. Determination of Phosphorus Content. Phosphovanadomolybdate Spectrophotometric method.
- 5) K. E. Jarvis, A. L. Gray and R. S. Houk: *Handbook of ICP-MS*, Blackie & Son Ltd., USA, (1992), ISBN 0-412-02501-9.
- 6) R. S. Houk and J. Thompson: *J. Mass Spectrometry Review* 7, ed. by H. L. Gross, Wiley, New York, (1988), 425.
- 7) G. H. Vickers, D. A. Wilson and G. H. Hieftje: *Anal. Chem.*, **60** (1988), 1808.
- 8) J. E. Fulford and E. S. K. Quan: *Appl. Spectrosc.*, **42** (1988), No. 3, 425.
- 9) S. J. Jiang and R. S. Houk: *Spectrochim. Acta*, **43B** (1988), 405.

- 10) B. R. LaFreniere, R. S. Houk and V. A. Fassel: *Anal. Chem.*, **59** (1987), 2276.
- 11) N. S. Chong and R. S. Houk: *Appl. Spectrosc.*, **41** (1987), 66.
- 12) R. D. Satzger, F. L. Fricke, P. G. Brown and J. A. Caruso: *Spectrochim. Acta*, **42B** (1987), 705.
- 13) Z. W. Liang, R. F. Lonardo, J. Takahashi, R. G. Michel and F. R. Perli, Jr.: *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** (1992), 1019.
- 14) G. E. F. Lundell, J. I. Hoffman and H. A. Bright: *Chemical Analysis of Iron and Steel*, ed. by John Wiley & Sons, Inc., New York, (1946), 48.
- 15) A. G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla and F. J. Alguacil: *J. Anal. At. Spectrom.*, **11** (1996), 1037.
- 16) M. A. Vaghan and G. Horlick: *Appl. Spectrosc.*, **40** (1986), No. 4, 434.
- 17) S. H. Tan and G. Horlick: *Appl. Spectrosc.*, **40** (1986), No. 4, 445.
- 18) J. W. H. Lam and G. Horlick: *Spectrochim. Acta, B*, **45** (1990), 1313.
- 19) M. Murillo and J. M. Mermet: *Spectrochim. Acta, B*, **44** (1989), 44, 359.
- 20) D. Bauchemin: *Analyst*, **118** (1993), 815.
- 21) H. M. Kuss, M. Müller, J. Petin, J. L. Jiménez and K. Ohls: Possibilities and problems with ICP-MS in iron and steel industry, Official publications of the European Communities, Luxembourg, (1995), EUR 15994 DE. ISBN 92-827-4090-0.

European Commission

# technical steel research

Measurement and analysis

## **Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in the iron and steel industry**

### **Synthesis**

A. Gómez Coedo, G. del Monte Tamba, M. Kuss, T. Dorado, I. Padilla

**CENIM (CSIC)**  
Gregorio del Amo, 8  
E-28040 Madrid

Contract No 7210-ZZ/579  
18 February 1997 to 18 February 1998

**Final report**

Directorate-General  
Science, Research and Development

**The present report has been divided into two parts.**

**Part 1 is an abridged technical report intended for the users of ICP-MS analyses**

**Part 2 is an extended technical report intended for the analysts**

# CONTENTS

FOREWORD .....	9
1 INTRODUCTION .....	11
2 AIMS OF THE STUDY .....	12
3 THE ICP-MS SYSTEM .....	13
4 THE DEMAND FROM THE STEEL INDUSTRY .....	15
4.1 Introduction .....	15
4.2 Today's demand .....	16
4.2.1 Today's demand driving iron and steel industry .....	16
4.2.2 Today's demand to analytical chemistry .....	17
4.3 Outlook on future needs .....	18
4.3.1 Tomorrow demand to iron and steel industry .....	18
4.3.2 Outlook of the future demands to analytical chemistry .....	21
5 SURVEY ON RTD ACTIVITIES IN THE FIELD OF IRON & STEEL .....	22
5.1 Activities carried out within the ECSC-Steel Programme .....	22
5.2 Other RTD activities carried out within the EC .....	32
5.3 Other RTD activities carried out outside the EC .....	33
6 CONCLUSIONS .....	34
6.1 ICP-MS role in iron and steel laboratories .....	34
6.2 ICP-MS problems to solve .....	38
6.3 Technology trends and outlook on future instruments .....	41
6.4 Recommendations on future RTD actions .....	44
6.5 General Conclusions .....	45
7 MOST RELEVANT ICP-MS BIBLIOGRAPHY (1992-1997) .....	48
7.1 General reviews .....	48
7.2 Publication trends .....	50



# CONTENTS

FOREWORD .....	55
1. INTRODUCTION .....	57
2. AIMS OF THE STUDY .....	59
3. THE ICP-MS SYSTEM .....	60
3.1 Introduction .....	60
3.2 Instrumentation for ICP-MS .....	62
3.2.1 The ICP ion source .....	64
3.2.2 The extraction system. Interface .....	64
3.2.3 The ion lenses .....	66
3.2.4 Mass Spectrometers .....	69
3.2.5 Ion detection .....	73
3.2.6 Vacuum system .....	74
3.2.7 Commercially available ICP-MS .....	75
3.2.8 Instruments options .....	76
3.3 Sampling Systems .....	79
3.3.1 Introduction .....	79
3.3.2 Liquid sampling techniques .....	80
3.3.3 Solid sampling systems .....	82
3.4 Interferences .....	82
3.4.1 Spectroscopic interferences .....	82
3.4.2 Non-spectroscopic interferences .....	83
3.5 Sample preparation .....	84
3.5.1 General considerations .....	85
3.5.2 Microwave dissolution .....	86
3.5.3 Separation and preconcentration methods .....	87
3.5.4 Blanks .....	87
3.5.5 Overview .....	88

3.6	Calibration .....	88
3.6.1	Semi-quantitative calibration .....	88
3.6.2	Quantitative analysis calibration .....	89
3.7	Data collection .....	90
3.8	Performance .....	91
4.	THE DEMAND FROM THE STEEL INDUSTRY .....	92
4.1	Introduction .....	92
4.2	Today's demand .....	93
4.2.1	Today's demand driving iron and steel industry .....	93
4.2.2	Today's demand to analytical chemistry .....	94
4.3	Outlook on future needs .....	95
4.3.1	Tomorrow demand to iron and steel industry .....	95
4.3.2	Outlook of the future demands to analytical chemistry .....	98
5.	SURVEY ON RTD ACTIVITIES IN THE FIELD OF IRON & STEEL ..	101
5.1	Activities carried out within the ECSC-Steel Programme .....	101
5.2	Other RTD activities carried out within the EC .....	111
5.3	Other RTD activities carried out outside the EC .....	112
6.	CONCLUSIONS .....	113
6.1	Scientific Conclusions .....	113
6.1.1	ICP-MS role in iron and steel laboratories .....	113
6.1.2	ICP-MS problems to solve .....	117
6.1.3	Technology trends and outlook on future instruments .....	120
6.1.4	Recommendations on future RTD actions .....	123
6.2	General Conclusions .....	124
7.	MOST RELEVANT ICP-MS BIBLIOGRAPHY (1992-1997) .....	127
7.1	General reviews .....	27
7.2	Publication trends .....	129
	<b>TECHNICAL ANNEX: RTD-activities .....</b>	<b>131</b>

# A micro-scale mercury cathode electrolysis procedure for on-line flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry trace elements analysis in steel samples

Aurora G. Coedo\*, Isabel Padilla, Teresa Dorado, Francisco J. Alguacil

*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, Spain*

Received 29 September 1998; received in revised form 18 January 1999; accepted 25 January 1999

## Abstract

An on-line matrix-analyte separation technique was developed for flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry (FI-ICP-MS) trace analysis. A micro electrolytic cell was designed to be inserted in the FI manifold. The technique was used to separate Zr, Hf, Y, rare earth elements (REEs), Th and U from a steel-matrix (Fe, Cr, Ni, Co, Mn and Mo). A microwave-assisted  $\text{HNO}_3$ – $\text{HCl}$ – $\text{HF}$ – $\text{H}_2\text{SO}_4$  digestion procedure, with temperature/pressure regulation, was used for sample dissolution. Obtained solutions were evaporated to  $\text{SO}_3$  fumes, and 2 ml of this diluted sulphuric solution were introduced in the electrolytic cell through the manifold circuit. After matrix removal, the electrolyte was conducted to load a 300  $\mu\text{l}$  sample loop to be injected into the plasma torch. Direct multielement standard solutions in diluted sulphuric acid (without matrix matching and sample pretreatment) were applied for external calibration. The determination limits, with reference to the solid, were improved by a factor of about 10 compared with that obtained from direct measurements of 0.1% (m/v) sample solutions. The relative standard deviations for all the analytes were better than 3.5% for concentrations above 10 times the limit of quantification. The developed method was applied in the determination of certified elements in Steel Reference Materials: NIST 363 and NIST 364. Recoveries from 0.200 g test portions of high-purity iron spiked at two different concentration levels were found better than 97%. © 1999 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Matrix removal; A micro-scale electrolysis cell; Trace elements; Steel samples; FI-ICP-MS

## 1. Introduction

For the determination of some of the trace elements in steel samples in the low  $\text{ng g}^{-1}$  range, a separation from the matrix elements (Fe, Cr, Ni, Mo, etc.) is required. There is currently considerable interest in the development of new methods, or the adaptation of

existing methods, for “on-line” use with inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) instrumentation. The chemical separation is often accomplished by a miniaturised version of a well characterised off-line technique [1]. Flow injection methodology is usually incorporated to facilitate both the delivery of a relatively small sample volume to the miniature system which effects the separation, and the subsequent transfer of the analytes to the plasma torch.

For trace element analysis in steel samples, it is desirable in some cases to separate most of the iron; in

\*Corresponding author. Tel.: +34-91-5538900; fax: +34-91-5347425; e-mail: coedo@cenim.csic.es

a few cases all the iron must be removed. The most important method for removing most of the iron is the ether extraction method. This is based on the fact that iron(III) chloride is quite soluble in ethyl ether; approximately 99.9% of the iron present in a 7.75–8 mol l<sup>-1</sup> HCl solution is removed by shaking for several minutes with an equal volume of isopropyl ether. Nevertheless, the most satisfactory method for the complete separation of large amounts of iron in a single operation is one in which the iron is electrolytically deposited on or in a mercury cathode [2]. By electrolysis with a mercury cathode in diluted sulphuric acid solution, elements such as aluminium, titanium, zirconium, phosphorus, vanadium and uranium can be quickly and quantitatively separated from iron, chromium, nickel, copper, manganese, cobalt and molybdenum, which are deposited on or in the mercury cathode [3]. In previous work Dorado and Coedo [4] have applied this separation procedure to analyse Al, Ti and Zr by spectrophotometric methods, using an electrolytic cell similar to that designed by Duval [5]. ICP-MS is becoming widely used in analytical laboratories performing routine analysis and research is being carried out to improve the analytical performance and to extend the applicability of the technique for the determination of trace elements in high purity iron and steels [6]. However, interferences originating from steel matrix presence can be troublesome; Coedo et al. [7] have experimentally determined mass spectral interferences from matrix components in high-purity iron, and low and high alloy steels, in combination with different acids. To minimise this problem, attention has been focused on the methods that limit the total amount of sample introduced to the plasma; Coedo and Dorado [8] used a direct flow injection manifold to determine 15 elements in unalloyed steel samples from a 250 µl injection volume. Chemical separation techniques have been used to extend the applicability of ICP-MS to solutions with total solid contents too high for direct introduction. In this context, determination of rare earth elements determination has attracted considerable practical interest; Pin and Santos [9] applied a sequential separation of rare-earth elements by miniaturised extraction chromatography to isotopic analysis of silicate rocks; Panday et al. [10] fulfilled the determination of rare earth elements (REEs) in environmental materials by ICP-MS after liquid–liquid extraction; Shimotsuka and

Ebihara [11] compared the determination of REEs, Th and U in chondritic meteorites with radiochemical neutron analysis.

On-line procedures, when used in combination with flow injection (FI) techniques, offer advantages in the reduction of both sample preparation time and required volumes [12]. Several on-line matrix-analyte separation and preconcentration techniques have been adapted to ICP-MS analysis. Halicz et al. [13] developed an on-line method for ICP-MS determination of REEs in highly saline brines. Related to iron materials, Yamada et al. [14] have used a basic alumina anion exchange micro-column to enrich S (as sulphate) and separate it from the matrix. Sulphur was also determined by Naka and Gregoire [15] by electrothermal-vaporization-ICP-MS (ETV-ICP-MS), the removal of Fe matrix was performed by solvent extraction with 4-methylpentane-2-one. Coedo et al. [16] developed an on-line ion-exchange separation procedure to analyse Nb, Ta, W, Zr and Hf in high-purity iron by FI-ICP-MS. Souza et al. [17] proposed an on-line electrolytic dissolution procedure in FI-ICP-optical emission spectrometry (OES), applied to the multi-elemental analysis of stainless steels.

This work deals with the implementation of the on-line separation technique in ICP-MS, using a Hg cathode micro-electrolysis cell. The determination of trace amounts of Zr, Hf, Y, REEs, Th and U, in iron samples by FI-ICP-MS is examined. A micro-electrolysis cell and a FI manifold, incorporating this micro-cell with an on-line matrix removal scheme, was designed. After matrix removal, ICP-MS analysis was performed by using multielement standard calibration solutions in a diluted sulphuric medium (without matrix matching and sample pretreatment). The different steps followed to accomplish the measurement procedure and to complete the flow injection sequence are described.

The method was evaluated using Certified Reference Materials: NIST 363 and NIST 364. Recoveries of all the studied elements were calculated from spiked high-purity iron samples at two concentration levels. Limits of quantification (LOQ), estimated by determining the concentration equivalent to 10 times the standard deviation of the blank signals, and precision as RSD ( $n=6$ ), estimated at 10 times these concentration levels, were quantified.

Table 1  
Operating conditions for the ELAN-6000

RF power (W)	1000
Plasma Ar flow ( $\text{l min}^{-1}$ )	15
Nebulizer Ar flow ( $\text{l min}^{-1}$ )	0.85
Lens voltage (V)	7
Analog stage voltage	–1800
Pulse stage voltage	1250
Mass spectrometer running pressure (Pa)	$3.68 \times 10^{-5}$
Dwell time per amu (ms)	50
Readings/replicate	25
Number of replicates	3
Est. replicate time (s)	33.125
Scanning mode	Peak hopping
Number of isotopes measured	19

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentation

A Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000 ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX Instruments, Concord, Ont., Canada) equipped with a Ryton spray chamber and cross-flow nebuliser, in conjunction with an FIAS 200 (Perkin-Elmer) was used for all analyses. The FI system was connected to the ELAN nebuliser and the measurement step was fully computer controlled by the ICP-MS software. The ICP-MS operating conditions are listed in Table 1, the FI programme is presented in Table 2, and the operating parameters used to perform the FI measurements in Table 3.

Table 2  
FIAS manifold control programme

Step	Time (s)	Pump $P_a$ ( $\text{rev m}^{-1}$ )	Pump $P_1$ ( $\text{rev m}^{-1}$ )	Pump $P_2$ ( $\text{rev m}^{-1}$ )	Valve $V_a$ position	Injection valve $V_i$ position
1	90	48	–100	80	1 <sup>a</sup>	1 <sup>c</sup>
2	90	48	–100	80	1	1
3	30	48	+100	80	1	1
4	20	48	–100	80	2 <sup>b</sup>	1
5	33	48	–100	80	2	2 <sup>d</sup>

Steps 1 and 2 are similar in order to achieve the time required for the electrolysis (the maximum time that can be scheduled in each step of the FIAS system is of 99 s).

Pump  $P_a$ : Auxiliary peristaltic pump (G-MP-HP 4), used for Hg circulation (pump tubing white/black=3 mm i.d.) and to introduce the sample solution in the electrolysis cell.

Pumps  $P_1$  and  $P_2$ : Pumps integrated in the FI device (pumps tubing red/red=1.14 mm i.d.).

<sup>a</sup> Valve  $V_a$ , position 1 = allows to directly measure standards, independently to the electrolytical process.

<sup>b</sup> Valve  $V_a$ , position 2 = allows to load the loop with the sample solution from the recovery vessel.

<sup>c</sup> Injection valve  $V_i$ , position 1 = carrier directly to nebulizer.

<sup>d</sup> Injection valve  $V_i$ , position 2 = sample to nebulizer.

Table 3  
Working parameters used to perform the FI analysis

Sample solution	0.200 g in 20 ml
Aliquot electrolysed	2 ml
Electrolysis medium	$0.3 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$
Carrier and washing solution	0.5% v/v $\text{HNO}_3$
Loop volume	300 $\mu\text{l}$
Calibration samples	$0.3 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ multi-element standard solutions
Circulating Hg speed	$14 \text{ ml min}^{-1}$
Carrier flow rate	$3.5 \text{ ml min}^{-1}$

The flow diagram of the manifold is shown in Fig. 1, and the electrolytic-cell unit, designed to be inserted in the FI manifold, is presented in Fig. 2. In the electrolysis device, a platinum wire acted as anode and another platinum wire provided the contact of the mercury cathode. The Pt anode (2 mm diameter) was sealed into the walls of the cell, 1 cm above the Hg surface and parallel to it, and the Pt for cathode contact (1 mm diameter) was inserted in the bottom of one of the lateral walls, penetrating 0.5 mm into the cavity of the cell. The Hg surface in contact with the solution was renewed by circulation through a polyethylene tube 3 mm i.d., using a peristaltic pump (Gilson Minipuls 3, at 48.0 rpm). Sample solution was stirred by an air stream propelled by one of the peristaltic pumps inserted in the flow injection analysis system (FIAS) device by using the same tubing allowing the electrolyte to go out (after the completion of the

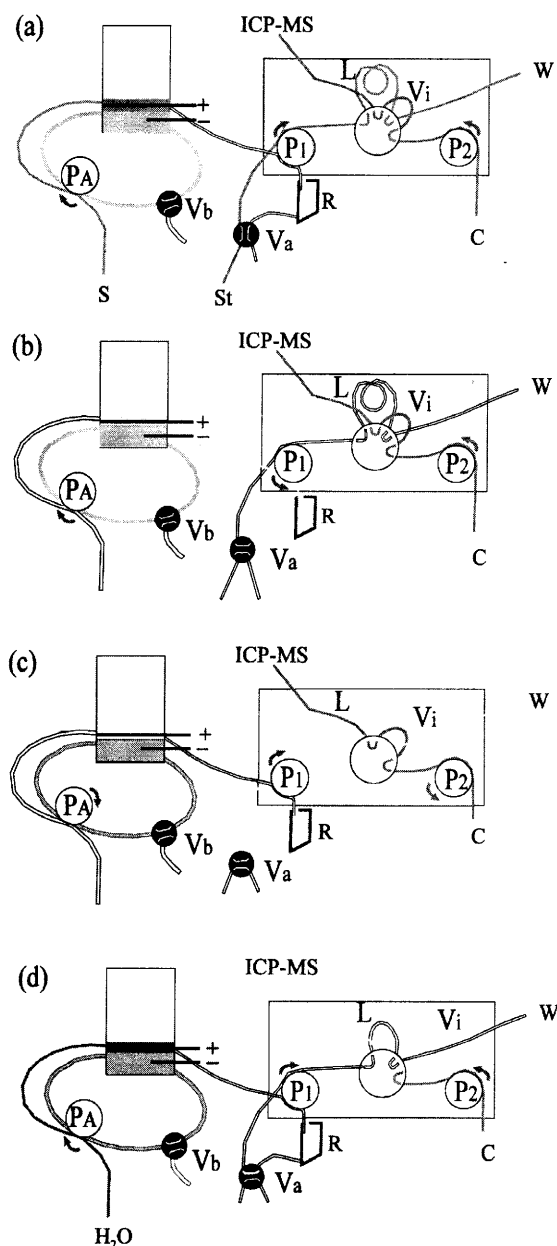


Fig. 1. Manifold operation scheme: (1) Electrolysis step and standards measurement; (2) electrolyte collection in the recovery vessel; (3) sample filling step; (4) sample injection and measurement. P<sub>A</sub>, P<sub>1</sub> and P<sub>2</sub>, peristaltic pumps; V<sub>i</sub> injection rotatory valve; V<sub>a</sub> and V<sub>b</sub> two-way-keys; S, sample; St, standard solution; R, recovery vessels; L, loop; C, carrier.

electrolysis), by changing the rotary direction of the peristaltic pump. An electrolysis system (IA-Analy-sentechnik, Heitersheim), with established output

voltage between 0 and 10 V, was used as current source.

Microwave digestions were carried out using a Milestone MLS-1200 MEGA microwave oven, equipped with temperature and pressure control. The unit is equipped with a Microwave Digestion Rotor, MDR 1000/6/110, with a pressure–temperature reference vessel package and up to five high-pressure digestion vessels. Digestions were carried out in closed 100 ml TFM (tetrafluormethaxil) vessels. Prior to analysis, the vessels were cleaned by filling with 10 ml of 10% HNO<sub>3</sub>, microwave heating at 165°C for 15 min and then rinsing thoroughly with DDW.

## 2.2. Reagents and standards

All chemicals used were from SIGMA–ALDRICH; 32% m/v hydrochloric acid, 70% nitric acid, 48% m/v hydrofluoric acid, 95–98% m/v sulphuric acid (all of them double distilled) and 99.9995% Hg (ACS reagent). Deionised water of 18 MΩ cm<sup>−1</sup>, obtained from a ELGA MAXIMA ultra pure water system, was used throughout. Multielement Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Y, Yb and Th standard solution (Spectrascan, produced by Teknolab A/S) and single element PE pure atomic spectroscopy standards of Zr, Hf and U (from Perkin–Elmer) were used to prepare the multielement standard calibration solutions. Standard Reference Materials NIST 363 and NIST 364 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD) were analysed. High purity iron (Johnson and Matthey GmbH) was used for recovery tests. The carrier solution for FI was 0.5% (v/v) HNO<sub>3</sub>.

## 2.3. Sample dissolution

Approximately 0.2 g of the test sample portions, weighed to the nearest 0.0001 g, were placed into the microwave vessels and, 3.0 ml of HCl 32% (m/v), 1.0 ml of HNO<sub>3</sub> 70% (m/v), 0.075 ml of HF 48% (m/v) and 2 ml of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1+5 v/v) were added. The vessels were then placed in the Digestion Rotor including the sensor vessel. The applied heating programme consisted of a three-stage power–time, with a pre-set temperature and pressure in the sensor vessel of 200°C and 20 bar, respectively. The system was operated at 250 W unpulsed power for 5 min, to start a

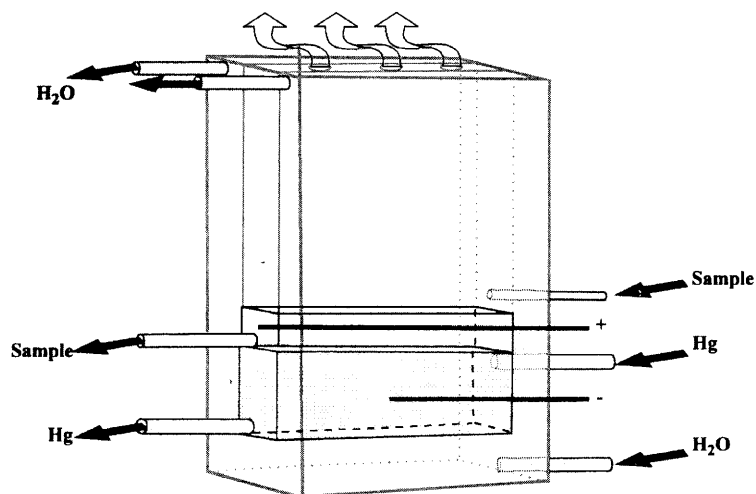


Fig. 2. Mercury cathode micro-cell.

soft reaction; followed by a 15 min pulsed step at 500 W. After cooling the contents were transferred to 50 ml Pyrex beakers and the solutions were evaporated until white, sulphuric acid fumes appeared and the resulting salts were dissolved with 10 ml of water and diluted to 20 ml. These solutions, containing  $10 \text{ mg ml}^{-1}$  of sample were used for electrolytic matrix separation (in the designed manifold system) and for ICP-MS measurements.

#### 2.4. Cleaning of mercury after electrolysis

After performing from 10 to 12 electrolytical processes the Hg acting as cathode have to be substituted or cleaned. To clean the mercury, it is necessary to remove it from the micro-cell and rinse it with water to eliminate the acid. Afterwards, using suction, filter the dry mercury through a Buchner type glass funnel with a grade 1 porosity sintered plate. Repeat the filtration process using a grade 2 porosity sintered plate and finally using a grade 3 porosity plate. The cleaned mercury can be used for a new electrolysis and the amalgam can be treated for the recovery of mercury by distillation.

#### 2.5. Calibration samples

A blank and six multielement standard solutions containing Zr, Hf, Y, REEs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu,

Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu), Th and U, in the range from 0.5 to  $50 \text{ ng ml}^{-1}$  in  $0.3 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  were prepared. With these calibration solutions, iron and steel samples could be analysed in the range from 50 to  $5 \mu\text{g g}^{-1}$ , from 1% (m/v) test sample solutions (0.200 g in 20 ml) after the electrolytic pretreatment for matrix separation.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Microwave-assisted digestion

The selection of the acid mixture used with the microwave (MW) system was based on the conventional hot plate digestion methods and by the previous works carried out on MW dissolution procedures for steel samples [18]. Aqua regia was used as the most satisfactory reagent; the addition of hydrofluoric acid was found to be necessary for samples containing silica-based compounds and the presence of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  led to an adequately diluted sulphuric acid solution to accomplish the electrolytic process. On the basis of a previous study [19] the HF quantity added was limited to 0.075 ml in order to avoid an excess of HF acid, which favours the formation of REEs and U fluorides. Well shaped transient signals, without intensive spikes on top of the normal peak, were always obtained for HF additions as large as 0.075 ml. Higher proportions

of HF acid (above 0.075 ml) produced non-controlled peaks and the number of spikes and their intensity increased as a function of the added HF. This made the addition of boric acid necessary, in a second stage of the digestion, not only to mask the free fluoride ions in the solution, but also to facilitate the dissolution of the precipitated fluorides [20].

### 3.2. Mini-electrolysis system performance for matrix separation

With the ICP-MS system, the sulphuric acid concentration of the solution entering the spray chamber should be kept as low as practically possible, not only because of the progressive deterioration of the sampling cone aperture; but also, due to the great suppression exerted on the analyte signals [21]. In order to evaluate the sulphuric acid influence and to optimise the electrolytical system, before being included in the FI manifold, the following tests were performed: 10 ml aliquots of  $0.3 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  solutions containing 0.02 g of high purity iron and 0.02 g of a simulated high alloy steel matrix (0.005 g of high purity Cr, 0.004 g of high purity Ni and 0.011 g of high purity Fe), were spiked with 10 ng each of the studied analytes and were electrolysed in a mini-Hg cathode electrolysis cell [22] (consisting of a cylindrical PTFE vessel of 2.5 cm diameter with: a mercury cathode area of approximately  $5 \text{ cm}^2$  and 2 cm high, a square platinum gauze of  $1 \text{ cm}^2$  as anode, and a cathode–anode separation of 1 cm) using a high current density  $>0.2 \text{ A cm}^{-2}$  (Total intensity  $>1 \text{ A}$ ). The mercury was stirred by a magnetic system and the solution cooled by external flow water circulation. The complete matrix separation for the pure Fe sample ( $>95\%$  Fe) took about 5 min (external spot test no longer visible), for the simulated high alloyed steel matrix (25% Cr, 20% Ni and 55% Fe) the removal time was 1.4 times higher (about 7 min). The speed of electrolysis could be increased by using a higher current density, provided to keep the temperature of the electrolyte below  $50^\circ\text{C}$ .

### 3.3. On-line electrolysis and FI manifold

After operating the system by using an off-line mini-electrolysis cell, the methodology was transferred to the FI system. Optimisation of micro-cell

dimensions was carried out, the performance of micro-cells ranging from 0.3 to 2.0 cm in width and from 3 to 7 cm in length were tested. The micro-cell was designed to use 2 ml aliquots of the sample solution. This volume makes it possible to rinse the loop and perform 3 consecutive measurements of the electrolyte. Thinner and longer micro-cells were found to facilitate the sample injection after finishing the electrolysis, through the sampling valve (without needing an intermediate recovery vessel to collect the electrolyte); however, longer electrolysis times for complete matrix separation were needed. A careful evaluation of the cell dimensions led to the conclusion that a good compromise between electrolysis speed and ease in draining, can be achieved using a micro-cell of 1 cm in width and 5 cm in length. In the diluted sulphuric medium provided by the sample digestion procedure, and applying a constant output current of 8.5 V, after 3 min of electrolytic process, the matrix deposition was accomplished (external spot test no longer visible). The remaining matrix elements in the electrolytes were determined by atomic absorption spectrometry (AAS), and the values found for Fe, Cr and Ni were less than  $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ . This matrix separation procedure makes it possible to analyse some others elements in iron samples, like calcium [22], aluminium [23] and phosphorus [24].

Fig. 1 illustrates the operational principle of the rotary valves assembly, including the sample filling, the electrolysis process and the sampling step. Table 2 shows the programmed FI operation sequence and Table 3 presents the working conditions to perform the FI analysis. The operation of the system was carried out in two fundamental stages: electrolysis and flow injection; the flow injection stage consists of three steps: electrolyte collection, loop filling, and sample injection.

In the electrolysis stage, programmed for 3 min (as in the used FIAS device the maximum time that can be programmed in each step is 99 s, this stage has been divided in two 90 s steps), one auxiliary peristaltic pump ( $P_a$ ) takes action at 48 rpm, renovating the Hg surface in contact with the solution by circulation through a polyethylene tube 3 mm i.d. and also pumping 2 ml of sample (S) into the micro-cell. Simultaneously pump 1 ( $P_1$  integrated in the FI system) running at 100 rpm introduces a stream of air through a pump tubing red/red (1.14 mm i.d.) to stir the



electrolyte and to keep the sample solution inside, and pump  $P_2$  (also integrated in the FI system) running at 80 rpm enters the carrier solution (C), using a pump tubing red/red (1.14 mm i.d.), directly across the injection valve ( $V_i$ ) to the ICP-MS instrumentation.

After the completion of the electrolysis (steps 1 and 2 of the FIAS program), the flow injection stage starts. During the first step of this stage (electrolyte collection, step 3 of the FIAS program) programmed for 30 s, the position of the (two-way key) dual rotary valve ( $V_a$ ) is changed to position 2; the rotary direction of  $P_1$  is also changed and the electrolysed sample is pumped at a flow rate of  $4.2 \text{ ml min}^{-1}$  (100 rpm and 1.14 i.d. tubing) to a recovery vessel (R). Right afterwards, in the second step (loop filling, step 4 of the FIAS program), programmed for 20 s, and the content of the recovery vessel was pumped by  $P_1$  (after changing its rotary direction again), through loop L (300  $\mu\text{l}$ ) located in valve  $V_i$  (in position 1 of this injection valve, the excess of electrolyte, after filling the loop, is directed to the waste, W). When the pre-established time has elapsed and the loop has been loaded, the injection valve ( $V_i$ ) is switched to the sample injection position to accomplish the last step of this stage (step 5 of the FIAS program). In this step, programmed for a total time of 33 s (estimated replicate time in the MS timing program), the carrier stream (C) pushes the electrolyte out of the loop towards the ICP torch to perform the MS measurements. Loop filling and injection steps of the flow injection stage (steps 4 and 5 in the FIAS program) are repeated to perform the number of replicates introduced in the measurement program. After each complete cycle of operation, the micro-cell, the recovery vessel and all the circulation system is cleaned with 10 ml of water, which is discharged as waste through the injection valve ( $V_i$ ) in position 1.

The manifold used, intervening the (two-way key) dual injection rotary valve ( $V_a$ , position 1) makes it possible to perform calibration samples measurement (accomplishing the entire FIAS programme), while the sample solution electrolysis takes place, i.e. during steps 1 and 2 of the FIAS program. Rotatory valve  $V_b$  (two-way key), in position 1 makes it possible to renovate the Hg surface in contact with the electrolyte and, in position 2, permits to remove the mercury from the micro-cell to be replaced or cleaned after having performed several electrolytical processes.

### 3.4. ICP-MS measurements

After matrix separation by electrolysis, the only source of matrix interferences due to the sample composition and the sample preparation procedure, resulted from the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration present in the electrolyte ( $0.3 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ). Vanhaecke et al. [21] found that the signals from low relative atomic mass analytes were greatly suppressed in a  $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  matrix compared with  $0.14 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ .

To overcome this influence and compensate for,  $0.3 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , standard multielement solutions in the range from 0.5 to 50  $\text{ng ml}^{-1}$ , equivalent to 0.05 to 5  $\mu\text{g}$  of analyte per gram of sample, were used for external calibration. Linear graphs with correlation coefficients greater than 0.999 were obtained. As the dynamic range was proved to be at least over two orders of magnitude, elements present at higher concentrations than those provide by the calibration curves, can be calculated by extrapolation of the calibration graphs.

For all the considered analytes the most abundant isotopes were used for ICP-MS measurements. The transient peak diagrams obtained from a 0.2 g pure iron sample spiked with 50 ng of each analyte, after applying the complete developed process are shown in Fig. 3. As the computer program only presents six

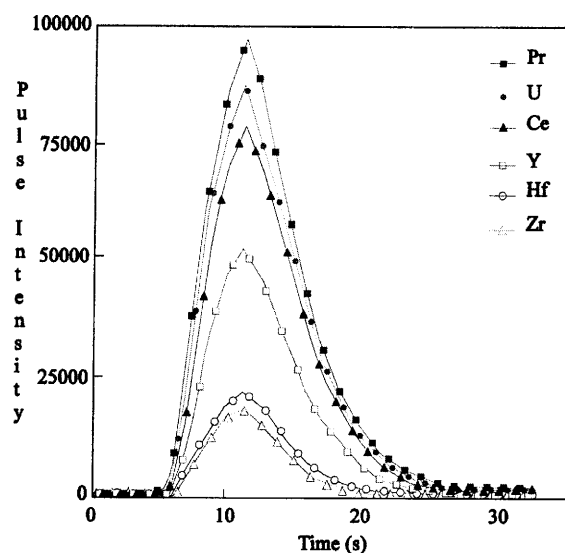


Fig. 3. Transient peak signals for  $2.5 \text{ ng ml}^{-1}$  of Zr, Hf, Y, Ce, Pr and U, from recovery test (0.2 g Fe spiked with 50 ng of each analyte).

Table 4

Certified values and results obtained ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $n=4$ ) for the analysis of NIST-363 and NIST-364

Element	NIST SRM 363		NIST SRM 364	
	Certified	Found	Certified	Found
Zr	0.049 <sup>a</sup>	476 $\pm$ 10 <sup>b</sup>	0.068 <sup>a</sup>	692 $\pm$ 12 <sup>b</sup>
Hf	(5)	2.45 $\pm$ 0.03	(13)	13.8 $\pm$ 0.5 <sup>b</sup>
Ce	30	25.7 $\pm$ 0.10 <sup>b</sup>	5.7	6.1 $\pm$ 0.12
Nd	12	11.2 $\pm$ 0.11 <sup>b</sup>	1.8	2.18 $\pm$ 0.01
Pr	(4)	2.93 $\pm$ 0.05	(1)	0.656 $\pm$ 0.0035
Dy	–	0.200 $\pm$ 0.005	–	0.058 $\pm$ 0.0027
Gd	–	1.10 $\pm$ 0.020	–	0.10 $\pm$ 0.009
La	(20)	10.7 $\pm$ 0.21 <sup>b</sup>	(2)	2.14 $\pm$ 0.023

<sup>a</sup> Zr certified values are expressed in %.<sup>b</sup> Found values were calculated by extrapolation from the proposed calibration range.

peaks at the same time, signals from Zr, Hf, Y, Ce, Pr and U were chosen; the rest of the signals appeared with intermediate values. The accuracy was tested by analysing Certified Reference Materials: NIST 363 and NIST 364. The results obtained for the elements with found values above the LOQ are shown in Table 4. As CRM with certified values for some of the REEs as well as for Y, Th and U were not available, the possibility to analyse these elements was only evaluated through recovery tests on high-purity iron.

Table 5

Limits of quantification (LOQ, ng of analyte per g of sample) and precision (RSD,  $n=6$ ) at concentration levels of 10 times the LOQ

Element	LOQ( $\text{ng g}^{-1}$ ) $10 \times \text{SD}_{\text{blank}}$	RSD $10 \times \text{LOQ}$
Zr	10	3.5
Hf	8.5	2.5
Ce	1.4	2.9
Nd	1.6	2.2
Pr	0.71	1.7
Dy	1.2	1.8
Eu	0.74	0.8
Gd	0.98	2.0
Ho	0.83	1.8
Er	0.98	1.5
La	1.0	1.5
Lu	0.66	0.9
Sm	1.2	1.9
Tb	0.85	1.6
Tm	1.1	0.9
Yb	1.0	2.5
Y	0.98	1.6
Th	0.92	2.2
U	0.80	2.0

To perform this test, 0.200 g portions of high purity iron were spiked with 0 (blank), 10, and 50 ng each of the studied analytes. They were dissolved, treated and analysed by using the developed procedure; the recoveries were ranged from 97% to 102%. Regarding the lower limits of quantitative analysis, expressed as limits of quantification (LOQ), were estimated by preparing multiple blanks ( $n=6$ ), and then determining the concentration equivalent to 10 times the standard deviation of the analyte signals. Table 5 shows the obtained values for the LOQs and the precision (RSD) at concentration levels of 10 times the LOQ.

#### 4. Conclusion

The present study features an on-line FI manifold used for ICP-MS measurements. Hg-cathode electrolysis in diluted sulphuric acid solution was applied with a flow injection on-line system to analyse elements such as Zr, Hf, Y, REEs, Th and U in iron samples. Multi-element calibration solutions, without iron matrix-matching, were used for external calibration. LOQ ( $10 \times \text{SD}_{\text{blank}}$ ) calculated for REEs, Y, Th and U ranged from 0.66 to 1.6  $\text{ng g}^{-1}$  and for Zr and Hf were 8.5 and 10  $\text{ng g}^{-1}$ , respectively. These values are about 10 times better than those obtained from direct measurement of 0.1% (m/v) sample solutions. Precisions (expressed as RSD) at 10 times the LOQ ranged from 0.8 to 3.5. Tests showed recoveries higher than 97% for all the analytes, using Johnson & Matthey high-purity iron samples spiked with the lowest

and highest concentration of analytes used in the calibration solutions.

### Acknowledgements

This research work has been carried out with financial support from the European Community for Steel and Carbon (ECSC) and from the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT).

### References

- [1] S. Nakashima, R.E. Sturgeon, S.N. Willie, S.S. Berman, *Fresenius' Z. Anal. Chem.* 330 (1988) 592.
- [2] G.E.F. Lundell, J.I. Hoffman, H.A. Bright, *Chemical Analysis of Iron and Steel*, Wiley, London, 1946, p. 47.
- [3] British Standard 1121 C, Mercury Cathode Electrolysis for Use in the Analysis of Iron, Steel and Ferro-alloys, British Standard Institution, London, 1955.
- [4] M.T. Dorado, A.G. Coedo, *Metalurgia* (1978) 37.
- [5] C. Duval, *Traité de micro-analyse minérale*, Ed. Presses Scientifiques Internationale, Tome II, Paris, 1955, p. 11.
- [6] J. Crighton, J. Carroll, B. Fairman, J. Haines, M. Hinds, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 462R.
- [7] A.G. Coedo, G. Monte Tamba, H.-M. Kuss, T. Dorado, I. Padilla, *Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) in the iron and steel industry*, Ed. Commission of European Communities, CECA-EUR 18207en, ISBN92-828-3283-X-Luxembourg, 1998, p. 146.
- [8] A.G. Coedo, M.T. Dorado, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 449.
- [9] C. Pin, J.F. Santos Zalduegui, *Anal. Chim. Acta* 339 (1997) 79.
- [10] V.K. Pandey, K. Hoppstock, J.S. Becker, H.J. Dietze, *At. Spectrosc.* 17 (1996) 98.
- [11] K. Shinotsuka, M. Ebihara, *Anal. Chim. Acta* 338 (1997) 237.
- [12] K.E. Jarvis, A.L. Gray, R.S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Ed. Blakie, London, 1992, p. 274.
- [13] L. Halicz, I. Gavrieli, E. Dorfman, *J. Anal. At. Spectrosc.* 11 (1996) 811–814.
- [14] K. Yamada, C.W. McLeod, O. Kujirai, H. Okochi, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 661.
- [15] H. Naka, D.C. Gregoire, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 359.
- [16] A.G. Coedo, T. Dorado, F. Alguacil, *Anal. Chim. Acta* 315 (1995) 331.
- [17] I.G. Souza, H. Bergamin, F.J. Krug, J.A. Nóbrega, P.V. Oliveira, B.F. Reis, M.F. Giné, *Anal. Chim. Acta* 245 (1991) 211.
- [18] T. Dorado López, M. Del Monte, R. Falciani, A. Tamba, *Application of a microwave oven as an objective, safe, and rapid system for the dissolution and treatment of samples in the chemical analysis of iron and steel and related materials*, Ed. Commission of the European Communities, CECA-EUR 15503 en, ISBN 92-827-5250-X, Luxembourg, 1996.
- [19] H.-M. Kuss, A.G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla, *Study of the determination of REEs in steel by FI-ICP-MS after microwave-assisted dissolution*, Fifth International Conference on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metals Industries, Luxembourg, May (1998) 12.
- [20] H. Wu, Y.-H. Zhao, X. Feng, A. Wittmeier, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 287.
- [21] F. Vanhaecke, H. Vanhoe, C. Vandecasteele, R. Dams, *Anal. Chim. Acta* 244 (1991) 115.
- [22] A.G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla, F.J. Alguacil, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1996) 1037.
- [23] *Methods for the sampling and analysis of iron, steel and other ferrous metals*, BS Handbook, vol. 19, British Standard Institution, SBN 580 06032 2, 1970.
- [24] A.G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla, F.J. Alguacil, *ISIJ Int.* 37 (1997) 878.

# Spark ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis of minor and trace elements in low and high alloy steels using single calibration curves

R. Maibusch,<sup>a</sup> H.-M. Kuss,<sup>a</sup> A. G. Coedo,<sup>\*b</sup> T. Dorado<sup>b</sup> and I. Padilla<sup>b</sup>

<sup>a</sup>University Duisburg, Lotharstrasse 1, 47057 Duisburg, Germany

<sup>b</sup>CENIM (CSIC), Gregorio del Amo, 8.28040 Madrid, Spain

Received 1st March 1999, Accepted 2nd June 1999

A unidirectional high current pulse spark with a very fast rise-time, ensuring a rapid and complete transfer of energy to the sample, was used as the sampling system for the analysis of carbon steels and highly alloyed steels with the same operating conditions. The sparking operating conditions were optimised and a restrictive path was designed to decrease the quantity of eroded material reaching the plasma, in order to prevent deposition of material in the torch injector, and to minimise sampling cone blockage and drift effects. Spark ablation sampling efficiency and effectiveness of the restrictive path were evaluated. To compensate for differences in the amount of material ablated or for a variation in drift, <sup>57</sup>Fe and <sup>55</sup>Mn were used as internal standards. The calibration procedure was applied to the analysis of the elements Al, B, Co, Cu, Mn, Nb, P, Si, and V, present in the following certified reference materials: BCS (Bureau of Analysed Samples) SS-456 to SS-460 (residual series); CRMs (European Committee for Iron and Steel Standardisation) No 285-2 (Maraging steel), No 292-1 (niobium stabilised steel), No 295-1 (highly alloyed steel), and No 296-1 (jethete steel). When plotting intensity ratios ( $I_X/I_{IS}$ ) versus concentration ratios ( $C_X/C_{IS}$ ) linear calibration curves over the entire range of tested concentrations, with correlation coefficients better than 0.999, were obtained. Determination limits below  $1 \mu\text{g g}^{-1}$  were found and the precision was better than 2.8%. It has also been shown to determine carbon contents at concentration levels greater than 0.03% with RSD values below 3%. For the elements As, Sn, Ti, W and Zr, only present in one or two of the Standard Materials, the sensitivity was also evaluated. Furthermore, the possibility of obtaining reproducible transient signals from sparking periods of only a few seconds was demonstrated.

## Introduction

When analysing solids, conventional inductively coupled plasma based spectrometry (ICP-AES and ICP-MS) has always been slowed down by the need to dissolve the sample. If a spark source, however, is coupled to the ICP torch, electrically conductive samples can be directly analysed. In spark ablation (SA) the sample acts as a cathode positioned above a tungsten counter electrode and the sparking source generates particles transported into the plasma (ICP), where atomisation and ionisation occur. Spark ablation, in the case of bulk analysis of metals, has received attention from different research groups for possible use in ICP (whether by emission spectroscopy or mass spectrometry). In its earliest version Human *et al.*<sup>1</sup> used a high voltage spark with ICP-AES and they found curved calibration graphs which related to the evaporation behaviour of some of the particles. Aziz *et al.*<sup>2</sup> maintained that the use of a high repetition source at medium voltage delivered a fine aerosol, which allowed the transportation and effective excitation in an analytical ICP. Lemarchand *et al.*<sup>3</sup> showed that for ferrous alloys the power of detection of spark erosion as the sampling technique in ICP-AES is similar to that of direct spark emission spectrometry and also showed its feasibility for the direct analysis of high alloyed steels by determining nickel in some standard reference materials. Vujicic and Steffan<sup>4</sup> applied the technique to the analysis of free cutting steels. They performed a comparison of spark emission, spark-ICP-AES and continuous nebulization-ICP-AES for the analysis of standard materials, concluding that the results provided by the different methods

were comparable. Coedo *et al.*<sup>5</sup> reported the analytical performances obtained with spark OES, ICP with pneumatic nebulization and spark ablation ICP-OES for the determination of Al, Ti, Nb and V in low alloyed steels. The limits of detection (LOD) obtained with SA-ICP-OES were comparable to liquid nebulization and five times lower than those obtained from spark-OES. Webb *et al.*<sup>6</sup> used a novel electronic spark source for direct solid sampling with ICP-OES, obtaining detection limits in the single digit ppm range. Gagean and Mermet<sup>7</sup> compared ultraviolet laser ablation and spark ablation of metals and alloys for analysis by axially viewed ICP-AES, concluding that both systems provide good sensitivity.

When ICP-MS uses the preparation of a solution from the solid test sample, the procedure is always a source of contamination as well as of polyatomic interferences, produced by the elements present in the reagents; therefore, the interest in direct introduction techniques for solid samples in ICP-MS is increasing. Jiang and Houk<sup>8</sup> applied an arc nebulization for elemental analysis of conducting solids by ICP-MS. Jakubowski *et al.*<sup>9</sup> applied this technique to the analysis of the NIST SRMs Series 1162 to 1165, obtaining detection limits below  $100 \text{ ng g}^{-1}$ . Ivanovic *et al.*<sup>10</sup> observed a direct linear relationship between electron multiplier counts and concentration for trace elements in a series of pure copper standards, without requiring either concentration normalisation or internal standardisation procedures. Investigations of Kuss *et al.*<sup>11</sup> have shown that spark ablation ICP-MS is a very good alternative to liquid analysis, especially for the elements that are critical to analyse because of the interferences caused by

the acid solutions (e.g., P and Si). Coedo *et al.*<sup>12</sup> used a SA-ICP-MS for the simultaneous determination of residual elements in low alloyed steels and found that the detection limits were comparable to those obtained with continuous nebulization, concluding that SA-ICP-MS is a valid sampling system for the simultaneous determination of P, Si, Mn, Al, V, B, Co, Zr and Sb in low alloy steels. A comparison of the performance of spark ablation ICP-MS and glow discharge mass spectrometry (GDMS) for direct element analysis of conductive solids was carried out by Jakubowski *et al.*,<sup>13</sup> showing that spark ablation should therefore be considered as a promising and powerful option for the direct element analysis of solids. Borisov *et al.*<sup>14</sup> applied the technique to the determination of V, Rh and Pt in automotive catalytic converters, obtaining very encouraging preliminary results.

The purpose of this paper is to develop a procedure for the determination of residual elements in carbon steels and highly alloyed steel by SA-ICP-MS, under the same operating conditions. One goal of the study was to design the transfer line between the sparking cell and the torch in order to decrease the quantity of material reaching the plasma, maintaining a good sensitivity and reproducibility. The improvement of precision and accuracy of the analytical data was achieved by the use of  $^{57}\text{Fe}^+$  and  $^{55}\text{Mn}^+$  as internal standards. Furthermore, tests were carried out to evaluate the possibilities of the system to also determine the carbon content of the selected samples.

## Experimental

### Instrumentation

An ELAN 6000 ICP-MS (Perkin-Elmer SCIEX, Thornhill, ON, Canada) with a SPARK 10 (Varian Techtron, Mulgrave, Victoria, Australia) as sampling device was used. The ICP-MS and the SPARK operating conditions are listed in Table 1. The spray chamber from the ICP-MS was removed and the eroded material was carried by an Ar flow through a Tygon

tube into the injector of the ICP torch. A valve system and a transfer path were applied to improve the line connection between the sparking cell and the ICP. Fig. 1 shows a scheme of the complete system with the valves system and the transfer path included.

### Standards and calibration samples

Two standard samples, CENIM C-305 (carbon steel) and C-317 (stainless steel) were used for optimisation of the system. The Certified Reference Materials BCS (Bureau of Analysed Samples) SS-456 to 460 (residual series) and CRM (European Committee for Iron and Steel Standardisation) No. 285-2 (Maraging steel), No. 292-1 (niobium stabilised steel), No. 295-1 (highly alloyed steel) and No. 296-1 (jethete steel) were used within the calibration curves. Pure iron Standard Reference Material BAM 098/1 was used for background and for determination limits calculation. The samples in a disc-shaped form were finished to a clean uniform surface by using a surface grinder with 60-grit abrasive finer zirconium oxide belt in an abrading device.

## Discussion

### Sparking

In spark ablation ICP spectrometry, the sample serves as the cathode. A high melting-point tungsten anode is used to provide a high voltage, and high frequency, unidirectional spark. The material ablated from the cathode is transported by an argon flow to the ICP where the ionisation takes place. The spark device used was developed firstly for application in ICP-AES, and to be applied in ICP-MS some modifications had to be made in order to minimise the mass of eroded material reaching the plasma along an entire sampling sequence (pre-spark, read time delay and measurement), thus minimising the risk of cone blockage and drift effects.

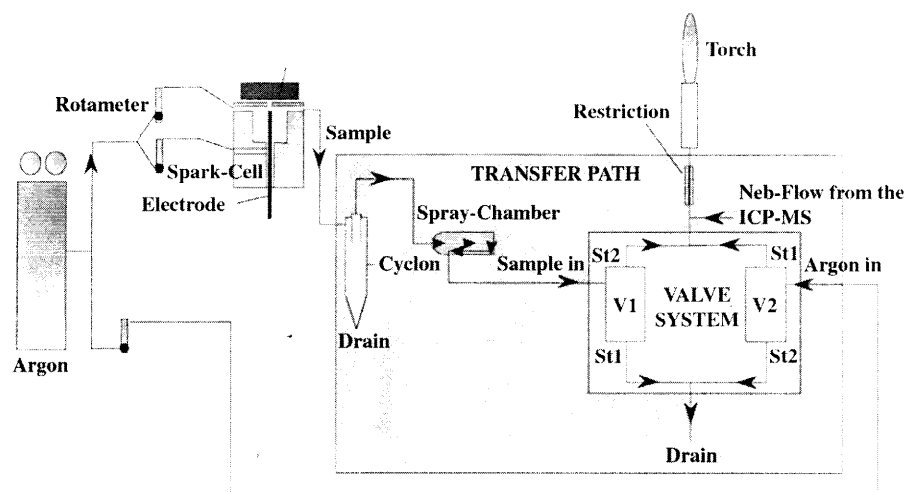
To satisfy the above objective two main modifications were introduced: namely, a valve system and a restrictive path.

The valve system (controlled manually, or automatically by the Spark Timer) was set up in order to make possible the separation of the pre-spark gas stream from the spark gas stream. With this modification, during the pre-sparking time (St1) the eroded material flows to the waste, and only during the analyses time (St2) does the sample reach the plasma. In order to maintain the plasma conditions constant during the pre-sparking time, an additional Ar stream (with a flow rate similar to that used for sampling transport) was introduced through the nebulizer flow. Furthermore, this system offers the possibility of regulating (for periods of a few seconds) the time during which the sample reaches the plasma, thus providing a transient signal. At the end of each sparking process a flushing step was applied to clean the system; during this step the gas flow is again diverted to waste. Before analysing a new sample the anode was always cleaned with a wire brush.

Moreover, because of the high sensitivity of the technique and its low tolerance to the size of particles reaching the plasma, several restricted paths were tested. The effectiveness of the different restrictive devices in removing large eroded particles from the Ar stream was evaluated by trapping the particles during a fixed period of 5 min in a 5% (1+3) HCl-HNO<sub>3</sub> acid solution, at different points in the transfer line. Subsequently, after heating the solutions their Fe content was determined by ICP-AES. This determination was carried out before evaluating the optimum sparking operating conditions to be sure that during the optimisation process no excessive quantity of particles reached the plasma. For these preliminary tests the sparking conditions applied were: 500 Hz, 40 A and a pulse rate of 8  $\mu\text{s}$  (recommended conditions in the Varian SPARK 10 manual for the analysis of low alloy steels by ICP-

**Table 1** Operating conditions for ELAN 6000 and SPARK 10

<b>ELAN 6000—</b>	
Rf power/W	1200
Plasma Ar flow/l min <sup>-1</sup>	15
Nebulizer Ar flow/l min <sup>-1</sup>	0.70
Analog stage voltage	−2000
Pulse stage voltage	1350
Mass spectrometer running pressure/Pa	$3.68 \times 10^{-5}$
Dwell time per analyte/ms	200
Dwell time for $^{57}\text{Fe}/\text{ms}$	2
Dwell time for $^{55}\text{Mn}/\text{ms}$	4
Sweeps per reading	5
Readings per replicate	1
Number of replicates	3
Analytes	$^{11}\text{B}^+$ , $^{12}\text{C}^+$ , $^{27}\text{Al}^+$ , $^{31}\text{P}^+$ , $^{28}\text{Si}^+$ , $^{48}\text{Ti}^+$ , $^{51}\text{V}^+$ , $^{59}\text{Co}^+$ , $^{63}\text{Cu}^+$ , $^{75}\text{As}^+$ , $^{90}\text{Zr}^+$ , $^{93}\text{Nb}^+$ , $^{120}\text{Sn}^+$ , $^{184}\text{W}^+$
Internal standards	$^{55}\text{Mn}^+$ , $^{57}\text{Fe}^+$
Integration time per analyte/ms	1000
Integration time for $^{57}\text{Fe}/\text{ms}$	10
Integration time for $^{55}\text{Mn}/\text{ms}$	20
Scanning mode	Peak hopping
Estimated sample reading/s	42
Read delay/s	15
<b>SPARK 10—</b>	
Pre-spark and spark conditions	Frequency, 500 Hz; current, 60 A; pulse, 8 $\mu\text{s}$
Spark transport-flow/l min <sup>-1</sup>	1.4 (axial, 1.0; auxiliary, 0.4)
Timing/s	Pre-spark, 50; spark, 40
Tip gap/mm	3



**Fig. 1** Schematic diagram of the whole sampling system. St 1, sample to drain and Ar to plasma (during pre-spark). St 2, sample to plasma and Ar to drain (during analysis).

**Table 2** Evaluation of the quantity of sample present at different points of the transfer line (average of six sparking processes of 5 min each from sample C-305, 99% Fe)

Sampling point	Fe/ $\mu\text{g min}^{-1}$	Relative Fe value (%)
A (after the sparking cell)	$9.8 \pm 1.0$	100
B (after 1 cyclon)	$7.0 \pm 0.8$	70
C (after 2 cyclons)	$3.0 \pm 0.5$	30
D (after 2 cyclons and a restriction)	$1.0 \pm 0.1$	10

AES). Table 2 shows the contents of Fe found at different points in the transfer line, from six different sparking processes (5 min each) applied to the sample C-305 (carbon steel). To better compare the Fe quantity, the amount found just after the sparking cell ( $9.8 \mu\text{g min}^{-1}$ ) has been considered as 100%. Assuming that the *aqua regia* trapping efficiency could be considerably lower than 100%, it can be expected that without using any type of restrictive device more than  $10 \mu\text{g}$  of sample per min would arrive in the ICP. Different highly alloyed steels were sampled with the same sparking conditions and the further analysis of the major constituents by ICP-AES showed that the total amount of eroded material does not differ significantly for low or high alloy steels. The mass of sample reaching the plasma was decreased by approximately 10 times with the transfer line designed, thus maintaining a good sensitivity and minimising solid deposition at the injector and the orifices of the cones. A cyclone, used as the first restrictive device, was installed just after the spark chamber. This device operates by imparting a spiral motion to the aerosol, as a result of which, and owing to the higher angular momentum, particles of larger diameter tend to impact on the walls of the chamber and therefore do not reach the plasma. The design and dimensions of the cyclone have been presented in a previous paper.<sup>12</sup> In this work and because of the higher efficiency of the sparking system and the higher sensitivity of the ICP-MS instrument compared with those used in the previous work, it has become necessary to redesign the transfer line between the spark cell and the plasma torch, adding new restrictive elements (including a Varian spray-chamber). Fig. 1 shows the complete restrictive path. An additional carrier gas flow (which can be optimised by the ICP-MS software) was added before the restrictive device in order to keep the total gas flow arriving at the plasma at an optimum value.

### Selection of sparking conditions

The sparking operating parameters were optimised in order to make it possible to analyse carbon steels and high alloy steels with the same sparking conditions. To carry out this optimisation process, different combinations of the three variable sparking parameters (frequency, current and pulses) were applied. To evaluate their efficiency the intensities of the isotopes  $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{57}\text{Fe}^+$  and  $^{184}\text{W}^+$ , as well as the corresponding RSD, were monitored.

The above isotopes were selected, as elements to be monitored, for different reasons:  $^{12}\text{C}^+$  was examined because a good precision in C signals should indicate that all the carbides present in the sample were homogeneously destroyed;  $^{51}\text{V}^+$  was chosen because of the difficulty in determining it when using solutions containing HCl, due to polyatomic interferences;  $^{55}\text{Mn}^+$  was monitored because it is usually present in steel samples at relatively high concentrations, therefore being easily quantified for use as an internal standard;  $^{57}\text{Fe}^+$  isotope (abundance: 2.19%) was selected to control the main matrix element because the lowest abundance Fe isotope ( $^{58}\text{Fe}^+$ , abundance: 0.33%) could not be used because of the isotopic interference produced by  $^{58}\text{Ni}^+$  (67.84% of abundance); finally,  $^{184}\text{W}^+$  was selected because it was found more difficult to achieve low RSD values for it, compared with the other elements studied. Fig. 2 shows (for sample 305) the W and Mn intensity dependence *versus* frequency (at a pre-fixed current input) and *versus* current (at a pre-fixed frequency). The rest of the analytes present a similar behaviour. The use of higher spark energies (leading to a higher ablation rate) is not only limited by the molten effect, but also by the risk of instability due to flickering in the ICP and by the increase of drift effects (produced by the clogging of cones and tubes). Furthermore, there is no guarantee that the particles are completely vaporised in the ICP and consequently better sensitivity is not always achieved. From the values obtained and taking into consideration the need for both a good sensitivity and a satisfactory stability, the selected electrical operating parameters were 500 Hz and 60 A. These conditions are similar to those applied by Webb *et al.*<sup>6</sup> in ICP-AES, without using any restrictive device. Borisov *et al.*<sup>14</sup> also used a high voltage source, and they found a similar behaviour for the signal intensity *versus* frequency and current, with optimal results at repetition rates of 2000 Hz and a current of 30 A. However, they found lower precision at higher current values, which can be explained by the fact that they only used one spray chamber and so the effectiveness of

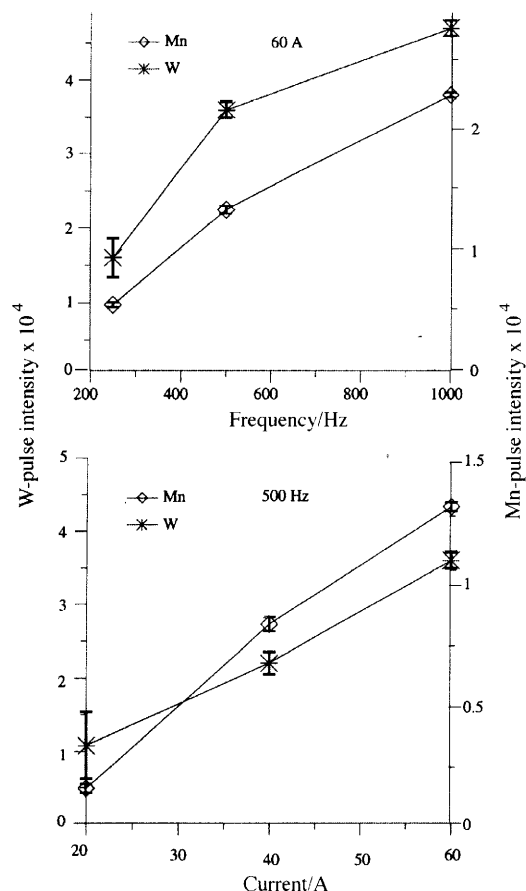


Fig. 2 W and Mn intensity dependence *versus* frequency and current.

removing the bigger particles (which cause flickering in the ICP) is much lower in comparison with the transfer path used in this work.

The burning spots show that a partial melting process occurs; further, a partial re-deposit of the ablated material at the edge of the burn spot could be observed. Fig. 3 (A, B and C) shows photographs of the spot surface in sample C-305, after applying different current values at a pre-fixed frequency of 500 Hz. As can be observed, the more energetic the spark, the more significant are the melting areas. It may be assumed that extended melting areas give rise to condensates of metallic vapor, formed by evaporation from the molten phase, that could play an uncontrolled role during the ablation process. Fig. 4 shows the SEM spectra from the outer, black zone and from the inner, central zone of the burning crater, obtained with the selected sparking parameters; as can be seen the oxygen signal is significantly higher in the black outer zone, which could be explained by the faster oxidation of the condensed metal at the edge of the burn.

The argon transport flow rate used was  $1.4 \text{ l min}^{-1}$  and an additional carrier gas flow (the nebulizer gas flow of the ICP-MS, optimised by the ICP-MS software) of about  $0.7 \text{ l min}^{-1}$  was added before the restriction system. Thus, the Ar flow (after the restriction) reaching the plasma was about  $0.75 \text{ l min}^{-1}$ , and this provided efficient sample transport and plasma stability. By the above monitored optimised sparking conditions, carbon steel samples and highly alloyed steel samples can be analysed with good sensitivity and stability. Plots of continuous measurements for  $^{12}\text{C}^+$ ,  $^{51}\text{V}^+$ ,  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{57}\text{Fe}^+$  and  $^{84}\text{W}^+$  are shown in Fig. 5 for samples C-305 (carbon steel, 98% Fe) and C-317 (high alloyed steel, 70% Fe). As the isotopes  $^{55}\text{Mn}^+$ ,  $^{57}\text{Fe}^+$  were measured with reduced integration time (Table 1) sensitivity cannot be compared using the plotted intensity values (counts); this comparison can only

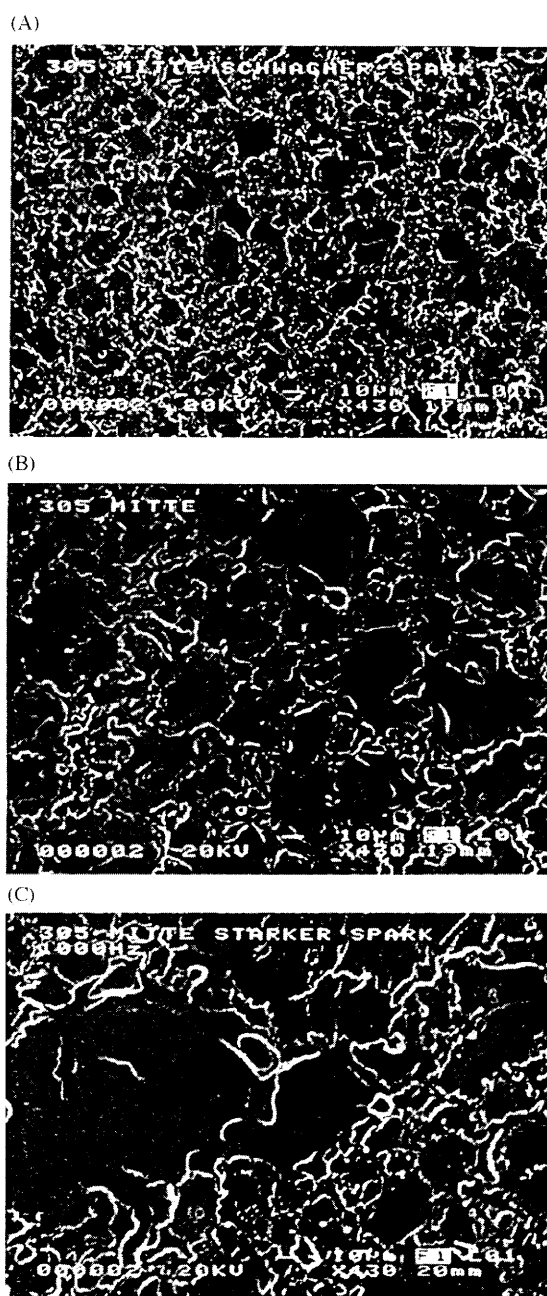


Fig. 3 Photographs of the spot surface in sample C-305. Frequency 500 Hz and different current values. (A) 20 A; (B) 60 A; (C) 80 A.

be made when counts  $\text{s}^{-1}$  are used. For a majority of elements the signal intensities reached a steady-state after approximately 20 s; nevertheless the best stability for all the tested elements (RSD values  $< 2.8\%$ ) was obtained by using a pre-sparking time of 50 s. After the pre-sparking period, and for quantitative measurements, a time reading delay of 15 s was applied in order to allow the sample to reach the torch and the plasma to be stabilised (this reading delay is the time elapsed between the pre-spark period and the beginning of the data acquisition). According to the stabilised operating conditions (Table 1), the ICP-MS measurement period was 42 s. Thus, the duration of a SA-ICP-MS process including pre-sparking, read delay and measurement was about 107 s. As can be observed, the signal intensities still remain stable for a longer time (Fig. 5).

#### Mass spectra

The intensities of the background spectrum in the range  $m/z$  10–80 were considerably lower than those of aqueous nebulized

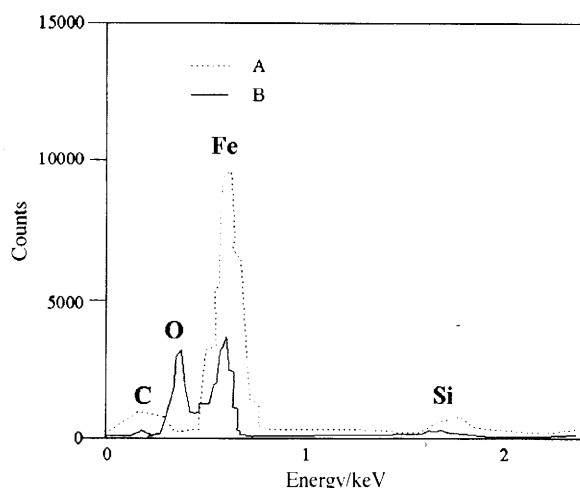


Fig. 4 SEM spectra. A, From the middle of the spark spot; B, from the outer black zone of the spark spot.

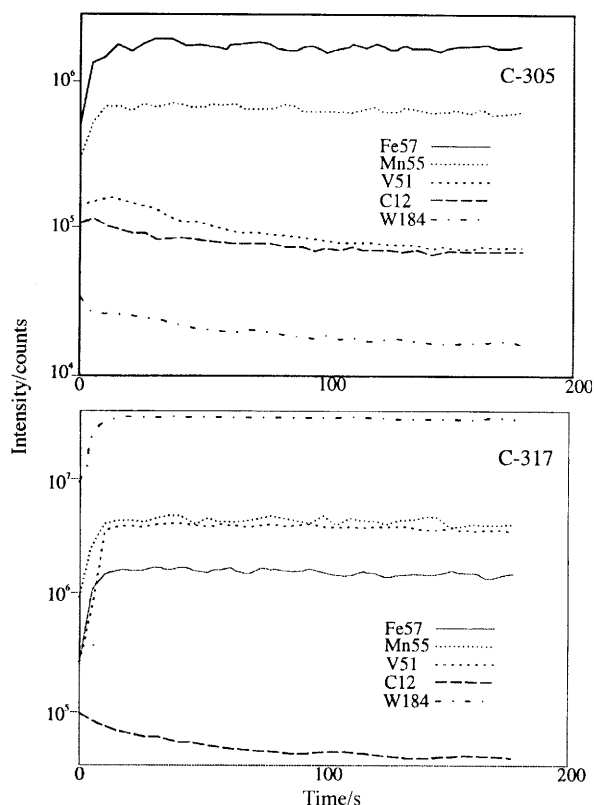


Fig. 5 Time profile measurements for samples C-305 and C-317.

solutions containing mineral acids, especially when HCl was present. Using this direct sample introduction technique the determination of V and As is very efficient, as there is no interference from  $\text{ClO}^+$  and  $\text{ArCl}^+$ . Fig. 6 shows comparatively the background spectrum of those elements yielding high background values with liquid nebulization for spark ablation and for acid nebulization. Tests were carried out to study the possibility of C determination. As significant peaks from  $^{12}\text{C}^+$  were observed it should be noted that it is recommended to use argon of higher purity, as C might be present as an impurity in argon used for normal ICP analysis. Nevertheless, measurements conducted with the purest Ar quality available (99.999%) indicate that the  $\text{C}^+$  ion only partially arises from C impurity in Ar; this verifies the theory of Jakubowski *et al.*<sup>13</sup> about the presence of contaminant

gases diffusing into the plasma from the atmosphere. The BEC (background equivalent concentration) value related to an Ar purity of 99.995% was about 0.1%; this value increases to 20% in the case of the purest quality argon (99.999%).

### Transient signals

As was pointed out above, the valve system introduced offers the possibility of regulating (for a few seconds) the time at which the sample reaches the plasma, in order to get a transient signal. Fig. 7 shows the transient peaks obtained from sample C-305 by opening the valve for 2, 5, 10 and 15 s, respectively. It can be seen that from 2 to 5 s the peak height increases proportionally for all the elements and remains constant thereafter, but peak area continues to rise proportionally. The relative standard deviation of the Fe and Mn intensity values, obtained from four 10 s sparking spots with 10 s period delays between the spots, were 2.1 and 1.9%, respectively. The clean out time was very short and the background value was achieved in a few ms.

### Internal standard

Calibration is one of the most important aspects of spark ablation ICP-MS and it is a limiting factor for quantitative analysis. If standard reference materials with physical properties and chemical matrices similar to the unknown samples are available, and the drift effects are not significant, quantitative data may be obtained from the net intensity values. When the curves are plotted using the net intensities of the analyte, the scattering of the different calibration samples may reflect either a difference in the amount of material ablated or poor reference data for the calibration samples. Degradation in accuracy and precision can be also produced by uncontrolled variations in working conditions as well as by drift effects due to the inevitable partial cone blockage. To compensate for these negative effects internal standardisation may be used. Any constituent of the sample which is present at a constant or at a known amount in each of the analysed samples can be used as an internal standard. It should also provide a reasonable intensity value, avowing that counting statistics are a limiting factor and ensuring reasonable ratio values.<sup>15</sup> If an internal standard (IS) at a constant amount in all the samples is used (as it is in the case of using a Fe isotope as IS for analysing any analyte in carbon steel samples, Fe content >99%) the calibration curves are plotted referring the ratio intensities of the analyte to the IS *versus* the analyte concentration. If the selected IS is not present at a constant amount in all the samples (as happens with the constituents in the high alloyed steels) its concentration must be exactly known in each sample and the calibration curves must be plotted according to the following function:<sup>16</sup>

$$I_X/I_{IS} = f C_X/C_{IS} \quad (1)$$

where  $I_X$  is the intensity of the analyte,  $I_{IS}$  the intensity of the internal standard,  $C_X$  the concentration of the analyte, and  $C_{IS}$  the concentration of the internal standard. In this work  $^{57}\text{Fe}^+$  and  $^{55}\text{Mn}^+$  were used as IS. Fe was selected because it is the main matrix element and consequently the most common IS used to analyse Fe alloys (especially in spark-OES). Nevertheless, when analysing high alloyed steels with Fe as the internal standard it is necessary to know the complete elemental composition of the samples in order to calculate (by difference to 100) the real Fe content. Mn was used as IS for two reasons, firstly as it is easy to analyse with any analytical technique, and secondly because it is always present in steel samples, producing intensity values allowing reasonable ratio values.



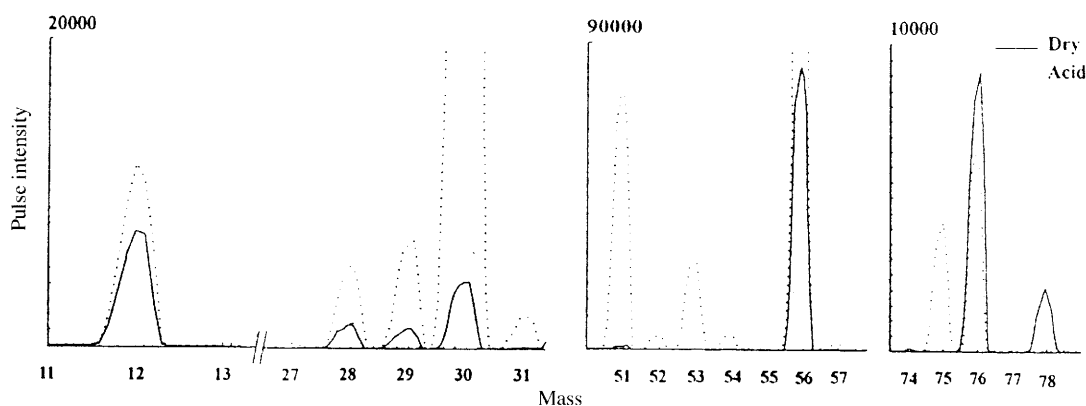


Fig. 6 Comparative acid nebulization and spark ablation background spectra (from  $m/z = 10$  to  $m/z = 80$ ).

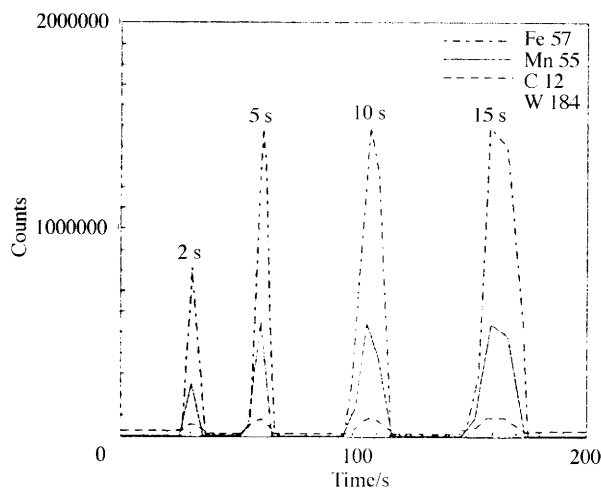


Fig. 7 Transient signals from sample C-305 with different sparking times (2 s, 5 s, 10 s and 15 s).

### Calibration graphs and analytical performance

For the evaluation of the proposed method, calibration graphs including all the selected CRM were performed by applying function (1). To show the effectiveness of the use of an IS, C calibration graphs obtained without IS (plotting directly intensities *versus* concentrations) and with Fe and Mn as ISs are presented in Fig. 8 (A, B, C). These calibration graphs were directly provided by the ELAN 6000 software, the horizontal lines showing the difference between the measured intensity and its correct position according to the certified contents. The calibration concentration range is bounded by the lowest and the highest content of each element in the used CRM samples. The use of Fe or Mn as IS resulted in comparable correlation coefficients, values better than 0.999 always being found over the entire range of tested concentrations. Table 3 lists the parameters of the calibration graphs (according to the function  $I_X/I_{IS} = f(C_X/C_{IS})$ ) for all analytes certified in the CRM, using Fe as IS for Mn and Mn as IS for the rest of the analytes. The high alloy steel CRM samples 285-2, 292-1, 295-1 and 296-1 were analysed using the calibration graphs obtained with the low alloy steels series SS-456 to SS-460. The results found are listed in Table 4 and show a good agreement with the corresponding certified values. Calibration graphs could not be created for the elements W, As, Sn, Ti and Zr, because they are only certified in one or two of the CRMs. For these elements sensitivities were calculated from the ratio of the sample signal to the background signal (considering as background the signals provided by the pure iron sample

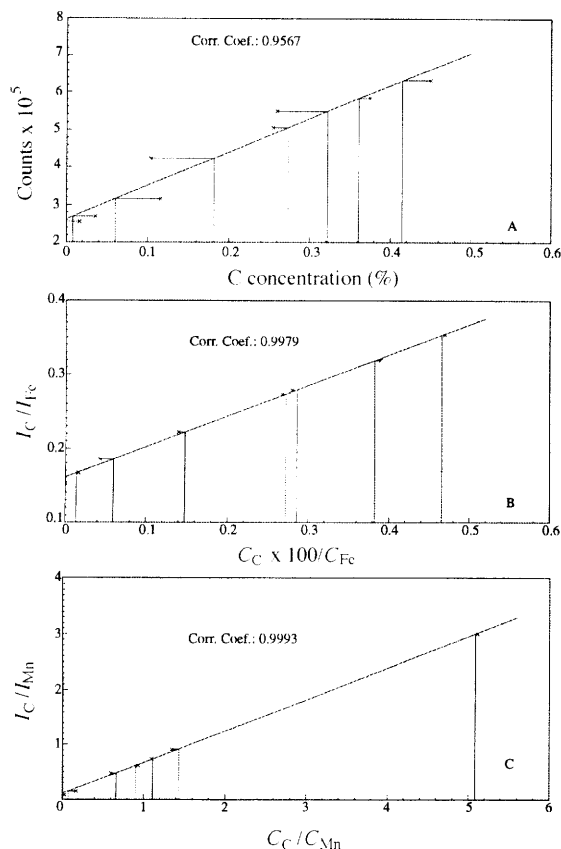


Fig. 8 Calibration curves for carbon: (A) without IS; (B) with Fe as IS; (C) with Mn as IS.

BAM-098/1) according to the function:

$$S = I_X - I_B / C_X \quad (2)$$

where  $I_X$  is the intensity of the analyte in the sample,  $I_B$  the intensity of the analyte in the pure iron, and  $C$  the concentration in  $\mu\text{g g}^{-1}$  of the analyte in the sample. Table 5 lists these calculated sensitivity values, as well as the RSD values calculated from the standard deviation of the analyte intensities for  $n=4$ . Quantification limits (LOQ), considered as the concentration providing a signal of ten times the standard deviation of the signal intensities corresponding to the pure iron sample BAM CRM 098/1, were calculated from the slopes of the calibration graphs obtained by directly plotting intensities *versus* concentrations, or from the sensitivity values in the case of elements only certified in one or two of the CRMs. It should be mentioned that despite the high sensitivity of the

**Table 3** Calibration graph parameters using the function  $I_X/I_{IS}=a C_X/C_{IS}+b$ :  $a$ =slope;  $s_a$ =standard deviation of the slope;  $b$ =intercept;  $s_b$ =standard deviation of the intercept;  $N_s$ =number of standards used within each calibration procedure.  $^{57}\text{Fe}$  was used as IS for Mn, and  $^{55}\text{Mn}$  as IS for the rest of the analytes

Isotope	$a$	$s_a$	$b$	$s_b$	$N_s$	Correlation coefficient
$^{55}\text{Mn}^+$ (Fe)	73.5	1.0	1.7	1.4	10	0.99920
$^{11}\text{B}^+$ (Mn)	0.90	0.01	0.001	0.0005	7	0.99978
$^{12}\text{C}^+$ (Mn)	0.73	0.014	0.093	0.027	8	0.99905
$^{27}\text{Al}^+$ (Mn)	33.25	0.50	-0.32	0.15	8	0.99931
$^{28}\text{Si}^+$ (Mn)	5.58	0.061	-0.45	0.14	10	0.99946
$^{31}\text{P}^+$ (Mn)	1.09	0.0091	0.0028	0.012	10	0.99982
$^{51}\text{V}^+$ (Mn)	43.5	0.50	-0.30	0.23	8	0.99965
$^{59}\text{Co}^+$ (Mn)	25.64	0.31	-0.25	0.15	10	0.99924
$^{63}\text{Cu}^+$ (Mn)	9.11	0.13	0.10	0.050	5	0.99950
$^{93}\text{Nb}^+$ (Mn)	86.5	0.08	1.5	0.27	7	0.99933

**Table 4** Certified and found values (%m/m) for CRM high alloy steels

Element sample	CRM 285-2	CRM 292-1	CRM 295-1	CRM 296-1
Al cert.	0.1067±0.0038	—	0.0203±0.001	0.0275±0.0019
Al found	0.101±0.003	—	0.0190±0.0005	0.0275±0.0007
B cert.	0.0009±0.0002	—	0.0018±0.0001	—
B found	0.00088±0.00002	—	0.00183±0.00003	—
C cert.	0.0018 <sup>a</sup>	0.0367 <sup>a</sup>	0.0018 <sup>a</sup>	0.1166±0.0015
C found	—	—	—	0.1170±0.0025
Co cert.	7.7638 <sup>b</sup>	0.0255±0.0023	0.0450±0.002	0.0218±0.0012
Co found	—	0.0263±0.0005	0.0431±0.0008	0.0199±0.0004
P cert.	0.0053 <sup>a</sup>	0.0175±0.0014	0.0167±0.0011	0.0178±0.0007
P found	—	0.0167±0.0001	0.0168±0.0003	0.0178±0.0002
Si cert.	0.0117±0.0017	0.402±0.0104	0.418±0.0175	0.242±0.005
Si found	0.0135±0.0003	0.390±0.007	0.433±0.009	0.230±0.004
V cert.	—	—	0.0456±0.0033	0.363±0.012
V found	—	—	0.0443±0.0005	0.362±0.003

<sup>a</sup>Value lower than the lowest standard in the calibration curve (from SS-456 to SS-460). <sup>b</sup>Value higher than the highest standard in the calibration curve (from SS-456 to SS-460).

**Table 5** Sensitivity, expressed as  $S=I_X-I_B/C_X$ , for the elements Ti, As, Zr, Sn, and W

Isotope	Sensitivity/counts $\mu\text{g}^{-1}\text{ g}$	RSD ( $n=4$ )
$^{48}\text{Ti}^+$	12954	2.02
$^{75}\text{As}^+$	530	0.57
$^{90}\text{Zr}^+$	13440	1.08
$^{120}\text{Sn}^+$	8778	0.30
$^{184}\text{W}^+$	7800	1.59

ICP-MS, no W contamination from the W electrode could be observed, this being in good agreement with the results obtained by Slickers<sup>17</sup> using spark-AES. Table 6 shows the LOQ and the RSD values obtained for the samples with the lowest certified content values of the evaluated analyte, calcu-

**Table 6** LOQ ( $10\times s_b$ ) and precision (RSD  $n=4$ , for the lowest certified value)

Element	LOQ/ $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD (sample)
Al	0.55	2.8 (SS-457/1)
As	0.018	0.2 (CRM 295-1)
B	0.60	1.9 (SS-456/1)
C	250	1.9 (CRM 292-1)
Co	0.100	2.1 (SS-460/1)
Cu	0.20	0.75 (CRM 285-2)
Nb	0.020	2.3 (C-317)
P	2.0	0.56 (CRM 285-2)
Si	1.0	2.14 (CRM 285-2)
Sn	0.075	0.2 (CRM 295-1)
Ti	0.015	2.6 (CRM 285-2)
V	0.015	0.1 (SS-456/1)
W	0.055	1.6 (C-317)
Zr	0.010	1.1 (CRM 285-2)

lated from four repetitive sparkings at different locations on the sample.

Conclusions

The application of a unidirectional high current pulse spark has resulted in an effective sampling device for the ICP-MS bulk analysis of low and high alloy steels. The design of an appropriate restrictive path allowed a suitable degree of control of the uptake rate of aerosol reaching the plasma, providing at the same time good sensitivity and low drift and blockage effects. The use of the internal standard procedure for measurements, relating ratio intensities to ratio concentrations, permits the use of the same calibration curves for the analysis of different alloy grade steel samples. The linearity of response of the ratios makes it possible to obtain the calibration graph from only two calibration samples, bracketing the analyte concentration at both low and high ends. A precision better than 3% (calculated at the lowest content tested for each analyte) has been obtained and limits of determination (on the basis of ten times the standard deviation of a pure iron sample) at the sub- $\mu\text{g g}^{-1}$  level can be calculated for the majority of the elements. The possibility of producing reproducible transient signals from discrete sampling processes has been shown. This process increases the sample throughput and the long-term stability. Solid sampling of limited sample quantities can be effective in minimising the risk of drift and instability associated with sample deposition on the sampling cone aperture. Further work relating to the use of transient signals for quantitative determinations in spark ablation ICP-MS will be carried out.

This work was supported financially by the European

## References

- 1 H. G. C. Human, R. H. Scott, A. R. Oakes and C. D. West, *Analyst*, 1976, **101**, 265.
- 2 A. Aziz, J. A. C. Broekaert, K. Laqua and F. Leis, *Spectrochim Acta, Part B*, 1984, **39**, 1091.
- 3 A. Lemarchand, G. Labarraque, P. Masson and J. A. C. Broekaert, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 481.
- 4 G. Vujicic and I. Steffan *Microchim. Acta*, 1990, **109**, 315.
- 5 A. G. Coedo, T. Dorado, J. L. Jimenez and I. Gutierrez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 11.
- 6 C. Webb, C. S. Cooper III, A. T. Zander, J. T. Arnol, E. S. Lile and S. E. Anderson, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 263.
- 7 M. Gagean and J. M. Mermet, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 189.
- 8 S. J. Jiang and R. S. Houk, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 1739.
- 9 N. Jakubowski, I. Feldmann, B. Sack and D. Stuewer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 121.
- 10 K. A. Ivanovic, D. M. Coleman, F. W. Kunz and D. Schuetzle, *Appl. Spectrosc.*, 1992, **46**, 894.
- 11 H.-M. Kuss, M. Müller, J. Petin, J. L. Jiménez Seco and K. Ohls, in *Studium der Möglichkeiten und Probleme der ICP-MS-Analysentechnik in der Eisen- und Stahlindustrie, Bericht EUR 15994 DE*, EGKS-EG-EAG, Brussels and Luxembourg, 1995, p. 78.
- 12 A. G. Coedo, T. Dorado and B. Fernandez, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 859.
- 13 N. Jakubowski, I. Feldmann and D. Stuewer, *Spectrochim. Acta, Part B*, **50**, 1995, 639.
- 14 O. V. Borisov, D. M. Coleman and R. O. Carter III, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 231.
- 15 K. E. Jarvis, A. L. Gray and R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, London, 1992, p. 299.
- 16 *Techniques de l'Ingenieur, P3 Analyse chimique caracterization*, ISTRAL, 1993, p. 2756.7.
- 17 K. Slickers, in *Die automatische Atom-Emissions-Spektralanalyse*, ed. K. A. Slickers, Giessen, Germany, 2nd edn. 1992, p. 330.

Paper 9/01650C

# Spark Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Applied to the Semi-quantitative Panoramic Analysis of Ferroalloys

A. G. COEDO,\* T. DORADO, I. PADILLA, and B. J. FERNANDEZ

*Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC), Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, Spain*

The coupling of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) with spark ablation (SA) was applied for the semi-quantitative determination of impurities in different types of ferroalloys. The sparking operating conditions were optimized, and a restrictive path including a cyclone and a spray chamber was used to decrease the quantity of sparked material reaching the plasma, to prevent torch injector and sampling cone blockage. Samples were mixed in a 1:2 sample-to-graphite ratio and pressed into pellets for direct solid sampling by the spark. The advantage of the technique includes the benefit of easily determining some refractory elements that are very difficult to dissolve. The method was tested on three different types of ferroalloys: Fe-Ti, Fe-Nb, and Fe-V. A single standard ferroalloy sample was used as an external calibration sample to create a complete response curve for each type of ferroalloy base. Industrial ferroalloys, chemically characterized by using different analytical methods, were applied as calibration samples. The use of a calibration sample closely matching the ferroalloy material to be analyzed was found to be essential if accurate analyses were to be obtained. Certified Reference Materials of the three ferroalloys types tested—BAS (Bureau of Analyzed Samples) 579-1 (Fe-Nb alloy); BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung) 589-1 (Fe-Ti alloy); and BAS 577-1 (Fe-V alloy)—were analyzed to evaluate the accuracy attainable in this panoramic mode. Most of the results, ranging from 0.05% to 5% m/m, were observed to be accurate to within 6–18.6% of the certified value, and the precision was better than 17.8% relative standard deviation. Determination limits based on 10 times the standard deviation of six replicates of a blank graphite pellet were on the  $\mu\text{g g}^{-1}$  level.

**Index Headings:** Spark ablation; Inductively coupled plasma mass spectrometry; Graphite pellets; Semi-quantitative ferroalloys analysis.

## INTRODUCTION

Steel production in an electric furnace can be split into two stages: melting and refining. The refining step includes three stages: oxidation, reduction, and final composition adjustment. The molten metal composition is adjusted during the last period by adding ferroalloys containing chemical elements that are required in the steel to give it special properties and the characteristics of a good alloy, but these additions may also introduce unwanted elements. To produce high-grade steel, all stages of the process and all the materials used must be strictly controlled. The need to know the chemical composition of the ferroalloys before the addition is quite important, not only to ensure that the required composition is obtained but also to ensure that harmful elements are not present. In this respect it is a valuable help to have a survey of all elements present.

Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a well-established technique for an accurate and precise elemental trace analysis. It is suitable as a multielement method; the simplicity of the spectra, the excellent detection limits, and the large linear dynamic range are responsible for this success. The technique has also become a more popular routine analytical instrument used for industrial application. Sometimes and for some applications, rather than extremely low detection limits and very accurate and precise results, it is better to have complete knowledge of all the elements present in the sample.<sup>1</sup> The panoramic analysis capability of ICP-MS allows this kind of application to be carried out.

For the rapid analysis of an unknown sample, the Perkin Elmer Sciex ELAN 6000 provides a fully automated, semi-quantitative method—TotalQuant. This technique allows the determination of up to 81 elements in a sample in a single measurement. TotalQuant can measure the entire mass spectrum (excluding only masses around oxygen and argon where signal saturation would occur), meaning that it is not necessary to specify the individual elements to be determined. The software automatically corrects for isotopic interferences and interfering molecular species, producing a comprehensive report which lists each element present in the sample along with its concentration. This feature allows an excellent approach for characterizing unknown samples. It can be used without standards to perform a rapid determination survey, providing a simple means of identifying unexpected components in a sample. Once the sample has been characterized in this manner, one standard calibration sample is used to improve analytical accuracy.

Most conventional ICP-MS methods are devoted to liquid samples; consequently in the area of solids analysis the limitations of the technique itself become apparent. Solid samples must undergo time-consuming digestion procedures before they can be analyzed by a typical ICP system. Sample dissolution procedures are probably the most time-consuming step and the major source of errors in an entire analysis scheme. There are materials, as is the case of some types of ferroalloys, that are difficult to dissolve and whose quantitative multielement solution analysis, using conventional nebulization and the ICP, is not an easy task due to their chemical resistance. Different digestion procedures must be applied depending on the ferroalloy type, and in some of them, which contain refractory compounds, acid dissolution inevitably results in a solid residue. The complexity of these samples involves the use of a different dissolution procedure for each kind of ferroalloy, whether conventional heating

Received 22 December 1999; accepted 6 March 2000.

\* Author to whom correspondence should be sent.

TABLE I. Operating conditions for ELAN 6000 and SPARK 10.

<b>ELAN 6000</b>	
RF power (W)	1250
Plasma Ar flow (L min <sup>-1</sup> )	15
Analog stage voltage	-2000
Pulse stage voltage	1200
Mass spectrometer running pressure (Pa)	$3.68 \times 10^{-5}$
Dwell time per <i>m/z</i> (ms)	250
Sweeps/Reading	1
Readings/Replicate	1
Number of replicates	2
Scanning mode	Peak hopping
Mass ranges scanned/analytes	27-28 (Al, Si); 47-63 (Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu); 90-98 (Zr, Mo, Nb); 120 (Sn); 181-182 (Ta, W); 208-209 (Pb, Bi)
Estimated sample reading (s)	17
Read delay (s)	12
<b>SPARK 10</b>	
Pre-spark and spark conditions	Frequency: 1000 Hz; Current: 60 A; Pulses: 8 $\mu$ s
Spark transport-flow (L/min)	Frequency: 500 Hz; Current: 40 A; Pulses: 6 $\mu$ s
Timing (s)	1.2 (cross flow: 0.7; axial flow: 0.5)
	Pre-spark: 25; spark, 29

systems<sup>2</sup> or microwave-assisted procedures<sup>3</sup> are used. In order to overcome dissolution limitations, direct solid sampling systems have been developed. One method of direct elemental analysis is to use a spark as a sample introduction system for an ICP. Coupled with ICP-MS, spark ablation (SA) is a complementary sampling mode to liquid sampling techniques.<sup>4</sup> The spark creates a microplasma between an electrode and the surface of a conducting solid sample, and the "sparked" material is carried into the ICP by a carrier gas, where it undergoes atomization and ionization. SA has been used efficiently for the direct solids analysis of metals and alloys. Jakubowski et al.<sup>5,6</sup> applied ICP-MS with spark ablation for direct element analysis of conductive solids, and compared spark ablation into an ICP and glow discharge sputtering, by the analysis of the same standard reference materials, using identical mass spectrometers. Recently, Broekaert<sup>7</sup> has compared spark- and laser-ablated aerosol generation in the direct plasma spectrometric analysis of brass and steel, and Deraed<sup>8</sup> has applied SA and sequential ICP to the analysis of precious metal samples. Nevertheless, the application for the analysis of nonconducting samples is also possible if the sample is made conductive by mixing it with an electrically conductive powder. Jiang and Houk<sup>9</sup> applied the technique to the determination of rare earth elements in graphite pellets by ICP-MS. Steffan and Vujicic<sup>10</sup> analyzed graphite-wax briquettes of nonconducting geological materials with relative standard deviations (RSDs) of about 2%. Brenner et al.<sup>11</sup> also analyzed geological and other related nonconducting materials from graphite pellets using spark ablation. Borisov et al.<sup>12</sup> evaluated the feasibility of a spark source as a sampling tool for ICP-MS analysis of precious metals in automotive catalytic converters; electrical conductivity of the samples was achieved by mixing the sample with powdered graphite. As part of continuing research work on spark ablation ICP applied to steel industry products, the technique was used as a rapid system for the semi-quantitative analysis of ferroalloys. In previous works<sup>13,14</sup> SA-ICP-AES (atomic emission spectroscopy) was applied to the analysis of Fe-V and Fe-Cr from remelted bulk metal samples, to electrical arc

furnace dusts from graphite pellets<sup>15</sup> and to low-alloyed steels;<sup>16</sup> SA-ICP-MS has recently been used for trace analysis in low- and high-alloy steels.<sup>17</sup>

In this study a semi-quantitative SA-ICP-MS analysis protocol for powdered ferroalloys briquetted into pellets with graphite was developed to match sample matrix and conductivity. A Varian 10 sparking system coupled to a Perkin Elmer Sciex ELAN 6000 ICP-MS was used, and the so-called "TotalQuant III" software feature was applied for measurement. The aim of this approach is to have a panoramic overview of the sample composition, determining a wide coverage of elements with minimal sample preparation and using a single calibration sample.

## EXPERIMENTAL

**Instrumentation.** An ELAN 6000 ICP-MS (Perkin Elmer Sciex, Thornhill, ON, Canada) with a Varian 10 spark source (Varian Techtron, Mulgrave, Victoria, Australia) as a sampling device was used. The eroded material was carried by an Ar flow through a valves system and a restrictive transfer line into the injector of the ICP torch. This transfer line includes a cyclone and a spray chamber as restrictive devices to decrease the total quantity of material reaching the plasma. All these devices were coupled with approximately 50 cm of 3 mm i.d. Tygon tube. The complete design of the transfer path has been presented in a previous paper.<sup>17</sup> The ICP-MS and the spark operating conditions are listed in Table I. A Spex 8000 mixer-mill and a Herzog HTP 60 hydraulic press were used for preparation of the pellets.

**Calibration Samples and Standard Reference Materials.** The following industrial ferroalloys were used as external calibration samples: Fe-Nb-1, Fe-Ti-22, and Fe-V-9. These samples, used in previous studies,<sup>18</sup> have been analyzed by different analytical methods, and their compositions are listed in Table II. Certified Reference Materials BAS (Bureau of Analyzed Samples) 579-1 (Fe-Nb alloy); BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung) 589-1 (Fe-Ti alloy); and BAS 577-1 (Fe-V alloy) were analyzed to evaluate the accuracy. High-purity graphite powder

TABLE II. Composition of the ferroalloys used for external standard calibration. Values in %  $\pm$  SD ( $n = 6$ ).

Element	Analytical method	Fe-Ti-22	Fe-V-9	Fe-Nb-1
Fe	Volumetric	22.58 $\pm$ 0.15	18.75 $\pm$ 0.10	30.17 $\pm$ 0.22
	XRF (from beads)	22.50 $\pm$ 0.22	18.72 $\pm$ 0.31	29.82 $\pm$ 0.25
Ti	ICP-AES	68.50 $\pm$ 0.11	<0.02	0.25 $\pm$ 0.01
	XRF (from beads)	68.62 $\pm$ 0.30	<0.02	0.23 $\pm$ 0.02
V	ICP-AES	0.78 $\pm$ 0.03	78.00 $\pm$ 0.26	<0.01
	XRF (from beads)	0.75 $\pm$ 0.05	78.12 $\pm$ 0.30	<0.05
Nb	ICP-AES	<0.01	<0.01	67.71 $\pm$ 0.28
	XRF (from beads)	<0.02	<0.02	67.90 $\pm$ 0.37
Al	ICP-AES	3.52 $\pm$ 0.22	0.67 $\pm$ 0.06	0.35 $\pm$ 0.01
	XRF (from beads)	3.60 $\pm$ 0.20	0.65 $\pm$ 0.03	0.38 $\pm$ 0.01
Si	Gravimetric	0.40 $\pm$ 0.02	1.70 $\pm$ 0.05	1.05 $\pm$ 0.05
	XRF (from beads)	0.40 $\pm$ 0.03	1.75 $\pm$ 0.11	1.10 $\pm$ 0.10
Mn	ICP-AES	0.14 $\pm$ 0.02	0.15 $\pm$ 0.02	<0.01
	XRF (from beads)	0.14 $\pm$ 0.01	0.16 $\pm$ 0.01	<0.01
Others	ICP-AES	1.57 $\pm$ 0.20 (Mo)	0.35 $\pm$ 0.04 (Cu)	0.13 $\pm$ 0.01 (Ta)
	ICP-AES			0.18 $\pm$ 0.03 (Sn)

(Goodfellow Cambridge Limited, Great Britain) was used to prepare pressed pellets.

**Pellets Preparation.** To minimize the influence of different grain size samples on the sparking process and on the particles reaching the plasma, we controlled the grain size parameter during the sample preparation process. A portion of the representative sample was entirely reduced to a grain size of less than 60  $\mu$ m with a tungsten carbide disc mill. In order for the materials to have as similar grain size as possible, they were not milled too much below this grain size, the aim being for most of the particles to be <60  $\mu$ m and >20  $\mu$ m. The powdered materials were screened to pass through a 60  $\mu$ m-aperture sieve (250 mesh) but to be retained by a 20  $\mu$ m-aperture sieve (625 mesh). Sample representativity was proved by analyzing sample portions with the selected grain size range and portions with particles smaller than 20  $\mu$ m. This analytical test was carried out by X-ray fluorescence (XRF) from beads prepared by alkaline melting of the pre-oxidized samples.<sup>19</sup> Good agreement was observed between the values obtained for all the elements (the dif-

ferences observed were always within the standard deviation of the method). Owing to the large differences between different ferroalloy types, and in order to approach the matrix and to improve conductivity, powdered graphite was mixed with the ferroalloys as part of the pelleting process.

Pellets of a total weight of 6 g containing 0 to 100% of sample (corresponding to 0+6, 1+5, 2+4, 3+3, 4+2, 5+1, and 6+0 sample-to-graphite proportions) were prepared in order to establish the optimal sample-to-graphite ratio. For this purpose, a portion of the ferroalloy (particle size <60  $\mu$ m and >20  $\mu$ m) ranging from 1.0 to 6.0 g was mixed with the corresponding graphite quantity to achieve the total 6.0 g sample weight, in a methacrylate ball for 15 min. To prevent the loss of powder and in order to obtain stable pellets, we used 3 mL of a solution of Elvacite (butyl methacrylate) in acetone (10% m/v) as a binder; this mixture was manually homogenized in an agate mortar box until the acetone had fully evaporated. The mixture was pressed into a pellet with a load of 40 t cm<sup>-2</sup> for 30 s, to obtain pellet samples of 4 cm diameter and 3 mm thickness. Blanks were prepared by pelletizing 6 g of high-purity graphite after it had been treated with the binder. Figure 1 shows the relative signal intensities of Si (from Fe-Ti-22), Mn (from Fe-V-9), and Al (from Fe-Nb-1) as a function of sample concentration in the pellet. For all the elements, the intensities increased with increasing sample proportion in the pellets up to 50–66%; nevertheless in some cases this increase started to be lower for pellets containing more than 33% of sample. For sample proportions higher than 50–66%, the intensities started to decrease. This signal behavior can be explained by a decrease in sampling efficiency due to the lower conductivity of pellets containing a high proportion of ferroalloy. A comparable tendency was found by Denoyer<sup>20</sup> for the analysis of environmental material by laser sampling ICP-MS from pellets. A 33.3% of sample proportion in the pellets (1:2 sample-to-graphite ratio) was selected for further measurements, based on the criteria of signal intensity and RSD values.

**Optimization of the Sparking Process.** The operating parameters of the spark ablation system<sup>21</sup> were optimized by monitoring the ICP-MS ion counts for the <sup>57</sup>Fe isotope (2.19% abundance) from pellets prepared with the ferroalloys used for calibration.

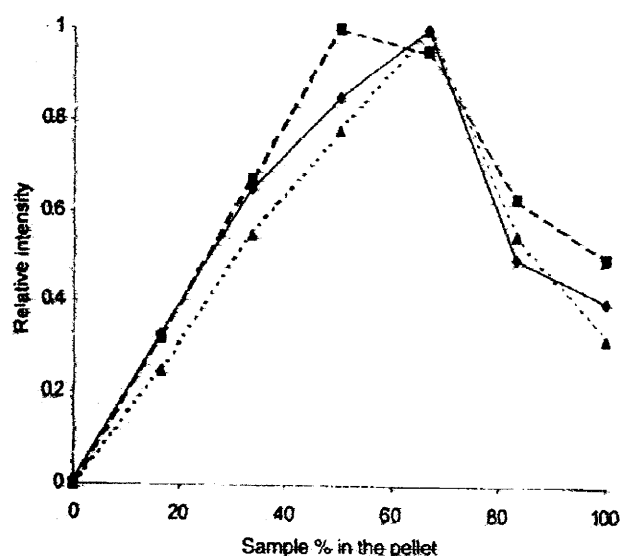


Fig. 1. Analyte intensity dependence on amount of sample in the graphite pellets (% m/m). (—◆—) Si from Fe-Ti-22; (---■---) Mn from Fe-V-9; (---▲---) Al from Fe-Nb-1.

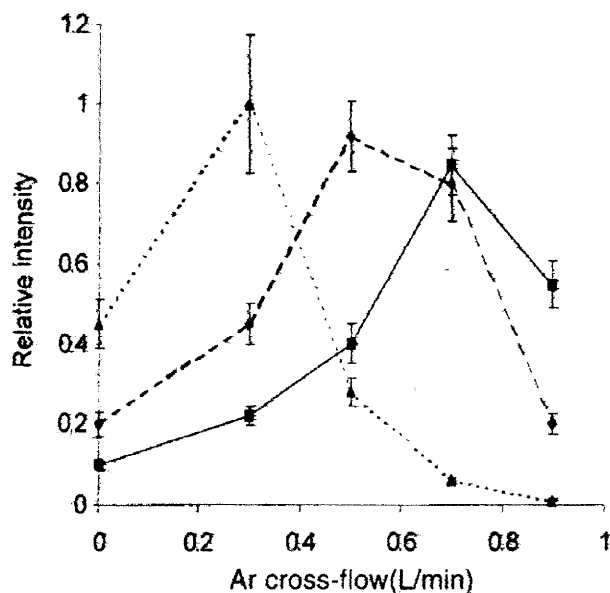


FIG. 2. Carrier Ar flows (axial and cross-flow) influence on Fe signal intensity: (—■—) 0.5 axial flow; (---◆---) 0.7 axial flow; (···▲···) 0.9 axial flow.

It was found that the achievement of a steady-state signal level was faster when higher peak current settings were used. The pre-sparking period was established by applying a high energy per spark (1000 Hz, 60 A, and 8  $\mu$ s pulse width). Steady-state conditions were attained after about 20–25 s and remained fairly constant over a period of more than 100 s, more time than that required to perform a complete semi-quantitative analysis. Further tests for the optimization of operating spark parameters were carried out by applying 25 s of pre-sparking time with the above conditions.

Figure 2 shows signal intensity dependence on Ar axial flow (0.5, 0.7 and 0.9 L min<sup>-1</sup>) and Ar cross flow ranging from 0 to 0.9 L min<sup>-1</sup> (the sparking conditions used were 60 A, 6  $\mu$ s, and 500 Hz). The highest sensitivity was provided for an Ar cross flow of 0.3 L min<sup>-1</sup> and an Ar axial flow of 0.9 L min<sup>-1</sup>; nevertheless the RSD value was also the highest one (>15%). The signal corresponding to an Ar cross flow of 0.7 L min<sup>-1</sup> together with an Ar axial flow of 0.5 L min<sup>-1</sup> was very similar to those obtained from 0.5 L min<sup>-1</sup> Ar cross flow and 0.7 L min<sup>-1</sup> Ar axial flow; and the RSD values obtained were similar and lower than 12%. The Ar flow rates selected for further measurements were 0.7 L min<sup>-1</sup> cross flow and 0.5 L min<sup>-1</sup> axial flow. Similar behavior was observed for all elements.

Figure 3 shows the dependence of the signal on peak current and on pulse width. An increase in ICP-MS signals was observed by increasing both the spark peak current and the pulse width. The most stable ablation was found with a spark current of 40 A and a pulse width of 6  $\mu$ s.

Figure 4 represents the dependence of signal intensity as a function of the spark repetition rate (frequency/Hz) at a peak current of 40 A. A repetition rate of 500 Hz, providing not very high but sufficient sensitivity, was selected as the optimal value.

The use of a transfer line coupling the spark cell and

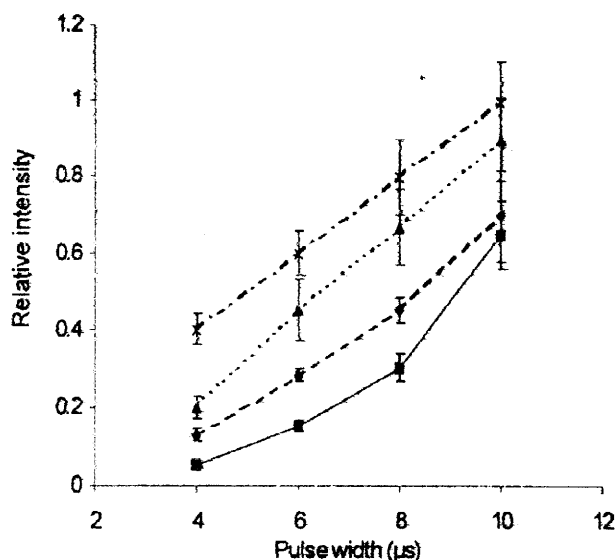


FIG. 3. Peak current and pulse width influence on Fe signal intensity: (—■—) 20A; (---◆---) 40A; (···▲···) 60A; (—★—) 80A.

the torch, including a cyclone and a spray chamber as restrictive devices, minimized the problems of carbon build-up and avoided the deterioration of the mass spectrometer metal interface cones. The efficiency of this transfer path, for the regulation of the quantity of sample reaching the plasma, was evaluated for graphite pellets. For this purpose, graphite pellets prepared from the three different types of ferroalloys used for the preparation of the calibration samples were sampled with the selected sparking parameters. Measurements were carried out according to the following scheme: After 25 s pre-sparking period with higher energy per spark (1000 Hz, 60 A, and 8  $\mu$ s; during this period the gas flow is not fed to the torch but to the waste), the system is operated under the analytical conditions (500 Hz, 40 A, and 6  $\mu$ s). A sta-

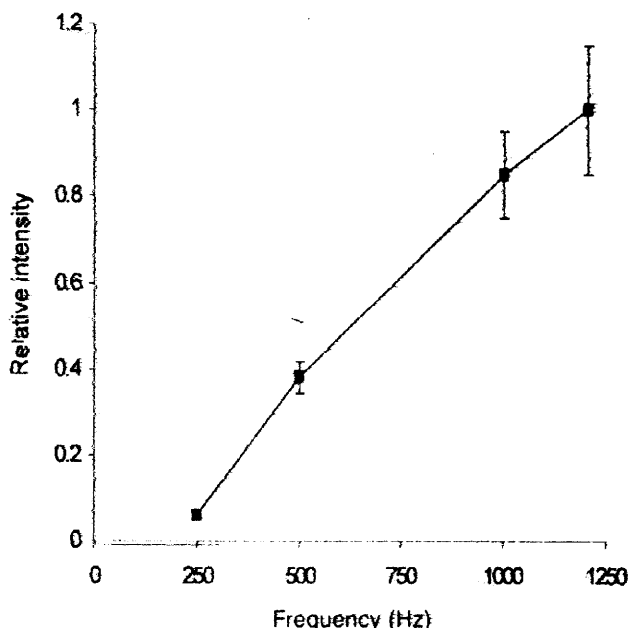


FIG. 4. Frequency influence on Fe signal intensity.

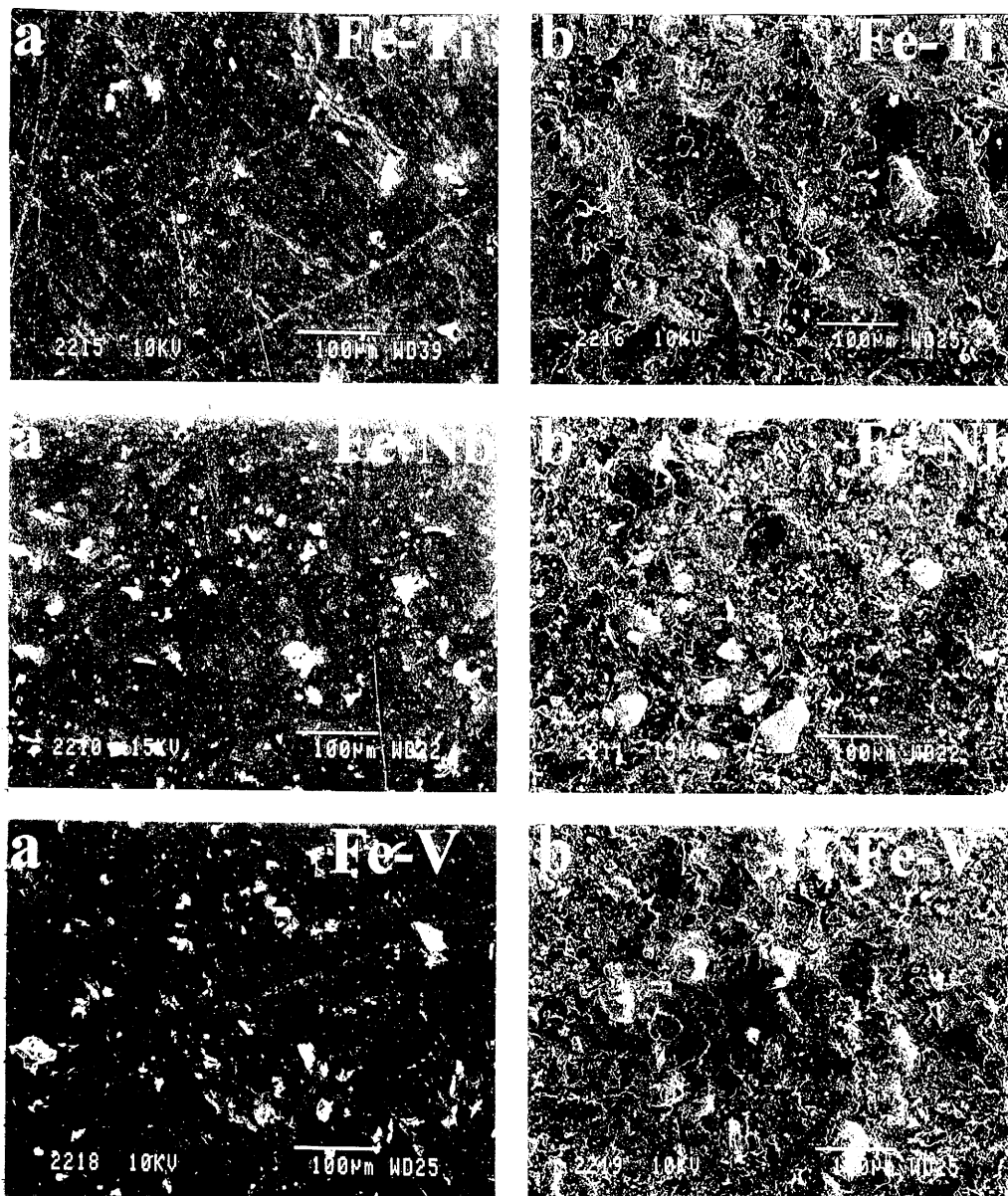


FIG. 5. Fe-Ti, Fe-Nb, and Fe-V (1:2) graphite pellets (magnification  $\times 200$ ). (a) Non-sparked surfaces; (b) sparked areas.

bilization period of 12 s preceded the data acquisition (read delay). At the end of the sparking phase, the sparking cell and the transfer path were flushed with a higher argon flow ( $2.5 \text{ L min}^{-1}$ ) for cleaning (a valve sends this flush to the waste). Sample carry-over was of potential concern because the ablated material was deposited on the sample chamber walls, transport tubing, cyclone, and spray chamber. Ablated material collected on the sample cell can produce internal arcing, and deposition of ablated material on the transport tubing can be the origin of drift effects. To avoid these problems, we cleaned the system after every 20 analyses. The procedure consisted of wiping the different devices with Kimwipes® and cotton swabs (the entire process required about 2 min; the valve inserted made it unnecessary to extinguish the plasma). So far, no substantial material deposition has been observed to occur inside the injector and at the interface.

The total ablated material during a complete sparking sequence (25 s pre-spark + 29 s spark) was calculated

by weighing Fe-Ti-22, Fe-V-9, and Fe-Nb-1 pellets before and after the process. This quantity was found to be  $0.41 \pm 0.02 \text{ mg}$  for Fe-Ti-22;  $0.46 \pm 0.03 \text{ mg}$  for Fe-V-9, and  $0.51 \pm 0.03$  for Fe-Nb-1. Considering a similar sparking efficiency during pre-spark and spark steps, the average value of eroded material was  $8.5 \pm 0.9 \mu\text{g s}^{-1}$ . The fraction of aerosol passing to the torch was evaluated by collecting the particles by membrane filters (with a pore diameter of  $0.01 \mu\text{m}$ ) placed at the end of the transfer path. The quantity of material reaching the plasma was found to be  $0.50 \pm 0.05 \mu\text{g s}^{-1}$  (differences between the three types of ferroalloys were within the dispersion found in one pellet). According to these results the transport efficiency of the restrictive path is about 6% and the quantity of Fe-alloy reaching the plasma (33% of the total solid) is close to those provided by a continuous nebulization process using  $0.1 \text{ m/v}$  sample solutions at flow rates of  $1.2 \text{ mL min}^{-1}$  (considering a nebulizer efficiency of 1%).



**TABLE III.** Semi-quantitative analysis of Certified Reference Fe-Ti-BAM 589 (using Fe-Ti-22 listed in Table II for calibration). Average values from three pellets measured three times each  $\pm$ SD. Relative error (RE) is the relative difference between certified and found values.

Element	Concentration (%)		
	Certified	Found	RE (%)
Si	(0.41)*	0.50 $\pm$ 0.08	21.9
Mn	0.151 $\pm$ 0.005	0.13 $\pm$ 0.02	13.9
Cr	0.506 $\pm$ 0.023	0.42 $\pm$ 0.07	17.0
Mo	0.934 $\pm$ 0.017	0.99 $\pm$ 0.07	6.0
Ni	0.663 $\pm$ 0.015	0.61 $\pm$ 0.08	8.0
Al	5.34 $\pm$ 0.08	4.7 $\pm$ 0.5	12.0
Co	0.115 $\pm$ 0.006	0.13 $\pm$ 0.01	13.0
Cu	0.146 $\pm$ 0.006	0.16 $\pm$ 0.02	9.6
Sn	0.55 $\pm$ 0.03	0.48 $\pm$ 0.08	12.7
V	2.32 $\pm$ 0.07	2.50 $\pm$ 0.20	7.7
Zr	0.866 $\pm$ 0.030	0.92 $\pm$ 0.11	6.2

\* Not certified value.

To study the distribution and shape of the ferroalloy particles in the ferroalloy-graphite pellets, we examined nonablated and ablated areas by scanning electron microscopy (SEM). Figure 5 (a-b) shows the original surface and the ablated area of Fe-Ti-22, Fe-Nb-1, and Fe-V-9 graphite pellets. In Fig. 5a showing the original non-ablated surfaces an acceptable homogeneous distribution of the ferroalloy particles can be observed for all of them. Figure 5b of ablated areas indicates that mechanical ablation took place, as evidenced by the presence of irregular cavities throughout the crater surface, and the homogeneous distribution of the ferroalloy particles can also be observed. Taking into consideration that the sparking area was of about 7 mm<sup>2</sup> (more than 20 times the examined area), it was concluded that the sparked material could be considered representative of the total sample.

**TotalQuant Measurement.** TotalQuant calibration is achieved by using just a few elements distributed through the mass range of interest. Data were acquired with standard system software for multielemental semi-quantitative analysis (Perkin Elmer TotalQuant III).<sup>22</sup> The program utilizes rule-of-thumb and numerical calculation to perform completely automated mass spectrum interpretation.

First, response tables were optimized by measuring a multielement calibration standard solution, containing 10 ng mL<sup>-1</sup> each of 29 analytes distributed along the entire mass range (from Li to U). These response tables were adapted to the ferroalloy-sparking process by using ferroalloys containing known concentrations of several elements. The mass ranges were restricted to those of known interest in order to minimize the sparking time; nevertheless these ranges can be adequate to any need. A dwell time of 250 ms and 2 replicates (as was recommended by Soldevila et al.<sup>23</sup>) was used in order to obtain the best repeatability in a short measurement time, thus minimizing the risk of drift and particle deposition along the system. All the parameters used are presented in Table I. The sample throughput was high; within 54 s of total time (25 s pre-spark + 29 s spark; this last period includes two steps: 12 s reading delay and 17 s integration) 18 elements can be determined semi-quantitatively in one sample.

**TABLE IV.** Semi-quantitative analysis of Certified Reference Fe-Nb BAS 579-1 (using Fe-Nb-1 listed in Table II for calibration). Average values from three pellets measured three times each  $\pm$ SD. Relative error (RE) is the relative difference between certified and found values.

Element	Concentration (%)		
	Certified	Found	RE (%)
Mn	(1.6)*	1.8 $\pm$ 0.1	12.5
Si	1.03 $\pm$ 0.05	0.79 $\pm$ 0.14	23.3
Al	1.86 $\pm$ 0.06	2.0 $\pm$ 0.2	7.5
Co	0.0051 $\pm$ 0.0010	0.0070 $\pm$ 0.0012	37.2
Sn	0.344 $\pm$ 0.016	0.28 $\pm$ 0.05	18.6
Ti	0.567 $\pm$ 0.053	0.67 $\pm$ 0.11	18.2
Ta	3.85 $\pm$ 0.15	3.2 $\pm$ 0.5	16.9

\* Not certified value.

An internal standard is commonly used in ICP-MS determinations to compensate for changes in instrument hardware response or for sample-to-sample variation in sensitivity. In the ferroalloy-graphite pellets, C is the only element that can be considered a matrix element; nevertheless it was proved that it did not serve as an internal standard to compensate for differences in element sensitivity between different ferroalloys, probably due to differences in conductivity giving rise to sparking graphite and ferroalloy constituents at different rates.

## RESULTS

Two different approaches to data calculation were evaluated: use of matrix-matched standards, and application of correction factors. To apply the first approach, we used a calibration sample for each type of ferroalloy that contained the same main alloying element as in the test sample. Pellets prepared with the industrial ferroalloys listed in Table II were used as sample calibration to update the memory-resident instrument response function of the ICP mass spectrometer for ferroalloy-graphite pellets spark sampling analysis. Tables III-V show the results obtained for the semi-quantitative analysis of three Certified Reference ferroalloys: BAM 589-1 (Fe-Ti), BAS 579-1 (Fe-Nb), and BAS 577-1 (Fe-V); pellets were prepared in triplicate with three measurements performed for each one. Precision ranging from 5.5 to 17.8% RSD was achieved for all the tested elements. Relative errors (%) defined as the relative difference between certified and found values were between 6.0 and 18.6%. The exceptions were Si, for which an average relative error of 22.7% was found for the three samples analyzed, and Co, for which the relative error in sample BAS 579-1 (Fe-

**TABLE V.** Semi-quantitative analysis of Certified Reference Fe-V-BAS 577-1 (using Fe-V-9 listed in Table II for calibration). Average values from three pellets measured three times each  $\pm$ SD. Relative error (RE) is the relative difference between certified and found values.

Element	Concentration (%)		
	Certified	Found	RE (%)
Si	1.79 $\pm$ 0.03	2.2 $\pm$ 0.3	22.9
Mn	0.158 $\pm$ 0.007	0.18 $\pm$ 0.02	13.9
Ni	0.053 $\pm$ 0.005	0.045 $\pm$ 0.006	15.1
Al	0.414 $\pm$ 0.018	0.45 $\pm$ 0.08	8.7
Cu	0.054 $\pm$ 0.003	0.064 $\pm$ 0.011	18.5

TABLE VI. Semi-quantitative analysis of Al, Si, and Mn in different types of ferroalloys using Fe-Ti-22 as sample calibration and  $^{57}\text{Fe}$  isotope to calculate the correction factors. Average values from three pellets measured three times each  $\pm$ SD. Relative error (RE) is the relative difference between certified and found values.

Element	BAS 579-1 (Fe-Nb)			BAS 577-1 (Fe-V)		
	Certified	Found	RE (%)	Certified	Found	RE (%)
Si	1.03 $\pm$ 0.05	0.70 $\pm$ 0.20	32.0	1.79 $\pm$ 0.03	1.3 $\pm$ 0.3	27.4
Al	1.86 $\pm$ 0.06	2.2 $\pm$ 0.3	18.3	0.414 $\pm$ 0.018	0.51 $\pm$ 0.10	23.2
Mn	1.6 <sup>a</sup>	1.4 $\pm$ 0.2	12.5	0.158 $\pm$ 0.007	0.13 $\pm$ 0.03	17.7

<sup>a</sup> Not certified value.

Nb) was 37.2%. The possibility of using the same standard calibration sample for all types of ferroalloys was also evaluated. For this purpose Fe-Ti-22 (listed in Table II) was used as the reference sample to analyze ferroniobium BAS 579-1 and ferrovanadium BAS 577-1. It was found that some of the results directly provided by this calibration approach differed by up to a factor of 2 from the certified values. To compensate for these differences in the matrix effect, we calculated correction factors correlating intensity/concentration ratios of two elements in the known sample (used as reference) with those of the unknown ferroalloy. For this purpose Fe (present as one of the main alloying elements in all the ferroalloys) was selected as the reference element, and  $^{57}\text{Fe}$  isotope (2.19% abundance) was used to calculate the correction factors. The analyte to  $^{57}\text{Fe}$  (intensities and concentrations) ratios, in the reference sample, were correlated to those in the unknown sample. The analyte concentration in the unknown ferroalloy can be calculated from the following equation:

$$C_{\text{IS}} = F_1 \times F_2 \times \frac{I_{\text{IS}}}{I_{\text{FeS}}} \times C_{\text{FeS}}$$

where  $F_1 = C_{\text{IR}}/C_{\text{FeR}}$  is the analyte-to-Fe concentration ratio in the reference;  $F_2 = I_{\text{FeR}}/I_{\text{IR}}$  is the Fe-to-analyte intensity ratio in the reference;  $I_{\text{IS}}/I_{\text{FeS}}$  is the analyte-to-Fe intensity ratio in the unknown; and  $C_{\text{FeS}}$  is the concentration of Fe in the unknown. For this approach, the analyte needs to be present in a known concentration in the reference sample, and Fe content in both (the reference sample and in the unknown ferroalloy) also needs to be known. Table VI shows the Al, Mn, and Si results found for BAS 579-1 (Fe-Nb) and BAS 577-1 (Fe-V) using Fe-Ti-22 (listed in Table II) as the reference sample. The average errors for Si, Al, and Mn results were 29.7, 20.7, and 15.1%, respectively. From the results obtained it was proved that the matrix-match procedure provided more satisfactory accuracy (based on the comparison of the determined and certified values), without need for the presence of the tested analyte in the calibration sample.

For quality control purposes, the calibration or reference sample used was analyzed as an unknown sample after every set of samples, and no significant differences were observed between the repeatability of replicate determinations carried out consecutively and those carried out at the beginning and the end of a set of 25–30 sparking processes. In the same way no distinction could be made between measurement imprecision and sample heterogeneity (no significant differences were observed between the repeatability of replicate determinations carried out on the same pellet and those on different pellets).

Determination limits (10 times the standard deviation of 6 replicates of a blank graphite pellet), estimated from the response ( $\text{cps}/\mu\text{g g}^{-1}$ ) assigned to each element based on the known concentration of a number of analytes in the calibration sample, were in the 1 to 20  $\mu\text{g g}^{-1}$  range. It is difficult to state precisely the detection and determination limits due to the differences in ablation efficiency between the blank pellet and the sample pellet.

## CONCLUSION

This semi-quantitative approach can be a very valuable mode of analysis where there are several elements of possible interest in a sample, but where the composition is not known in detail. In this work this method was applied successfully to the multielement analysis of ferroalloys, where its panoramic analysis capability was evaluated. The accuracy of this semi-quantitative approach was improved by optimization of the operating parameters and when the calibration sample was matrix-matched. To decrease the sparking time as well as to reduce the risk of drift and instability associated with sample deposition along the transfer path and on the sampling cone aperture, we selected different  $m/z$  zones (based on the analytes of interest) instead of scanning the whole  $m/z$  range. Three Certified Reference ferroalloys (Fe-Ti, Fe-V, and Fe-Nb) were analyzed with precision values of better than 17.8% RSD and with an average error of 14.8% when a matrix-matched calibration sample was used. The correlation between intensity and concentration ratios of two intrinsic elements can be used to compensate for differences in the matrix effect, permitting the use of a unique reference sample for the analysis of different types of ferroalloys. This last feature provided an average error of 21.8% for Al, Si, and Mn results when analyzing ferroniobium and ferrovanadium samples using a ferrotitanium as the reference sample. The system allows the rapid determination of all the elements of interest without the need for a specific calibration of each of the elements to be determined. Additionally it can also provide information on elements whose presence may not have previously been suspected.

## ACKNOWLEDGMENT

This work was supported financially by the Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT).

1. Y. Hu, E. Vanhaecke, L. Moens, and R. Dams, *ICP Inform. Newslett.* **22**, 815 (1997).
2. A. Gómez Coedo, M. T. Dorado López, and A. Vindel Maeso, *Spectrochim. Acta. Part B* **41**, 193 (1986).
3. T. Dorado López, M. Del Monte Tamba, and R. Falciani, *Application of a Microwave Oven for the Dissolution of Samples in the Chemical Analysis of Iron and Steel and Related Materials* (Office

- for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1996).
4. D. Günther, S. E. Jackson, and H. P. Longerich, *Spectrochim. Acta, Part B* **54**, 381 (1999).
5. N. Jakubowski, I. Feldmann, B. Sack, and D. Stuewert, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 121 (1992).
6. N. Jakubowski, I. Feldmann, and D. Stuewert, *Spectrochim. Acta, Part B* **50**, 639 (1995).
7. I. Broekaert, *ICP Inform. Newsl.* **24**, 742 (1999).
8. C. Deraed, *ICP Inform. Newsl.* **24**, 895 (1999).
9. S.-J. Jiang and R. S. Houk, *Spectrochim. Acta, Part B* **42**, 93 (1987).
10. I. Steffan and G. Vujicic, *Spectrochim. Acta, Part B* **47**, 61 (1992).
11. I. B. Brenner, A. Zander, S. Kim, and A. Henderson, *Spectrosc. Eur.* **7/4**, 24 (1995).
12. O. V. Borisov, D. M. Coleman, and R. Q. Carter III, *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 231 (1997).
13. A. G. Coedo, T. Dorado, I. G. Cobo, and E. E. Baquero, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 247 (1992).
14. A. G. Coedo, T. Dorado, C. J. Rivera, and I. G. Cobo, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 1023 (1993).
15. A. G. Coedo, T. Dorado, and I. G. Cobo, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 223 (1993).
16. A. G. Coedo, T. Dorado, and B. Fernandez, *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 859 (1995).
17. R. Maibusch, H. M. Kuss, A. G. Coedo, T. Dorado, and I. Padilla, *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1115 (1999).
18. A. G. Coedo and J. Seco, *Desarrollo de Metodologías para el Control Analítico de Ferroatomadas* (Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 1996).
19. J. Petit, W. Wagner, and F. Beniz, *Steel Res.* **56**, 215 (1985).
20. E. R. Denoyer, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 1187 (1992).
21. C. Webb, C. B. Cooper III, A. T. Zander, J. T. Arnold, E. S. Lile, and S. E. Anderson, *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 263 (1994).
22. Users Manual, P. E.-ELAN Model 6000 ICP-MS System, Version ELAN NT 2.1 (Perkin Elmer, Norwalk, Connecticut, 1996).
23. J. Soldevila, M. El Himri, A. Pastor, and M. J. de la Guardia, *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 803 (1998).

# Flow injection sampling approaches to the determination of some trace elements in steel samples by inductively coupled plasma mass spectrometry

A.G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla and F.J. Alguacil

Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Avda. Gregorio del Amo, 8. 28040 Madrid, Spain

## ABSTRACT

Different approaches using flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry (FI-ICP-MS) are described for the determination of some trace elements in steel samples. The applicability of FI-ICP-MS combined with microwave sample digestion for simultaneous analysis of trace contents of some elements in steels samples has been investigated. *i)* FI-ICP-MS was applied directly to the determination of trace contents of Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Pb and Bi in unalloyed steels samples from 0.5% m/v sample solutions, using appropriate instrument settings and internal standardization; *ii)* A on-line electrolytic matrix-analyte separation technique was developed to separate Zr, Hf, Y, REEs, Th and U from steel-matrix (Fe, Cr, Ni, Co, Mn and Mo); a micro electrolytic cell was designed to be inserted in the FI manifold; *iii)* A study was made to investigate the feasibility of using an anion-exchange resin for on-line separation of trace amounts of Nb, Ta, W, Zr, and Hf from iron matrix samples; the incorporation of a micro-column packed with Dowex 1X8-100 ion-exchange resin into a flow injection system is presented.

A microwave-assisted digestion procedure, with temperature/pressure regulation, was applied for sample dissolution. Direct multielement standard solutions without matrix matching neither sample pretreatment were used for external calibration. The limits of quantification ( $10 s_{n-1}$ ) with reference to the solid, were improved by a factor from 3 to 50, depending on the method used, compared with that obtained from direct measurements of 0.1 % m/v

sample solutions. The relative standard deviations for all the cases were better than 3 % for concentrations above 10 times the limit of quantification (LOQ). The accuracy of the proposed methods were tested by analyzing Steel Reference Materials. Recoveries from test portions of high-purity iron spiked at different concentration levels were for all the methods close to 100%, with relative standard deviations lower than 3.0%

## 1. INTRODUCTION

Residual elements usually enter steel products from raw materials used to produce pig iron or from scrap steel used in steelmaking (1). Through carefully steelmaking practices the amount of these residual elements are generally held at very low levels.

According to ISO 4948-1 - Part 1 (2), steels are classified into unalloyed and alloy types; this classification is based on chemical composition and very low levels of impurities concentrations are considered. Among these impurities only C, S, P, Si and Mn are invariably reported in the analysis of unalloyed steels. Amounts of the remaining residual elements, are not generally reported in either the starting material or product analysis, except for special reasons; nevertheless their presence can influence the properties of steels and exact knowledge of their contents may help to improve the application and uses of these materials. Up to now there is a lack of standard analytical methods for their determination. Since the first introduction of an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

(ICP-MS) on the market, the merits of this analytical technique have been intensively studied. The technique has several advantages for trace element determination: quasi-simultaneous multielement determination, excellent detection limits, wide linear dynamic range, and high sample throughput. However, it also presents a number of disadvantages, namely, matrix effects and the presence of interferences due to polyatomic ions. Matrix effects (e.g., signal suppression (3)) may be important, and it is generally accepted to limit analyte solutions to a total dissolved solids content nominally  $<1\text{--}2\text{ mg ml}^{-1}$ . This large solid to solution dilution factor causes a corresponding deterioration in the limits of quantification for samples. Many types of alternative sample introduction systems have been used with ICP-MS for maximizing accuracy and for improving analytical figures of merit, such as sensitivity and determination limit.

Flow injection (FI) methodology is one of these alternatives systems, and it offers a number of advantages for the analysis of samples with a high matrix concentration. In FI sample volumes are typically on the order of a few hundred microliters, and this factor is effective in minimizing the effects of matrix deposition on the sampling cone aperture that are produced in steady-state analysis (conventional nebulization).

To achieve the determination of trace elements in steel samples in the low  $\text{ng g}^{-1}$  range, a separation from matrix element (Fe) is required. One of the most satisfactory methods for the complete separation of large amounts of iron in a single operation is one in which the iron is electrolytically deposited on or in a mercury cathode (4). In previous work Dorado and Coedo (5) have applied this separation procedure to analyse Al, Ti and Zr by spectrophotometric methods, using an electrolytic cell similar to that designed by Duval (6). One other alternative to eliminate the matrix effects, without decreasing the maximum analyte signal intensities, is the retention of the analyte elements on resin columns, while interfering matrix ions are not retained.

Additionally to delivery a small sample volume to the plasma torch, FI systems provide a successful approach to on-line sample preconcentration-matrix removal with traditional chemical separation procedures (7). The chemical separation is often accomplished by a miniaturized version of a well characterised off-line technique. A wide variety of papers describing the incorporation of

on-line procedures, when used in combination with flow injection techniques have been published (8,9,10)

In the present study the determination of minor elements in steel samples by FI-ICP-MS is examined. Different FI sampling approaches are considered: FI sampling from 0.5% m/v sample solutions (11), and implementation of on-line separation techniques, using a Hg cathode micro-electrolysis cell (12), and incorporating a micro-column packed with DOWEX 1X8-100 ion-exchange resin (13).

A microwave digestion system was applied for sample dissolution (14) and further procedures were developed for each of the considered FI sampling approaches. ICP-MS measurement was performed by using multielement standard calibration solutions in the corresponding reagents concentrations resultant from each specific analytical procedure (without using matrix-matching neither sample pretreated calibration solutions). The different steps followed to complete the FI sequences and to accomplish each measurement procedure are described.

The performance of the developed methods was tested by analysing Certified Reference Materials. Recoveries of all the studied elements were calculated from spiked high-purity iron samples at different concentration levels. Limits of quantification (LOQ) estimated by determining the concentration equivalent to 10 times the standard deviation of the signals obtained from a procedural blank, and precision as RSD ( $n=6$ ) estimated at concentrations levels of 10 times the LOQ, were quantified.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Instrumentation.

An ELAN 6000 ICP-MS (Perkin Elmer SCIEX, Thornhill, ON, Canada) along with a FIAS-400 flow injection system (Bodenseewerk Perkin-Elmer, Überlingen Germany) were used.

Microwave digestions of the steel samples were carried out using a MILESTONE MLS-1200 MEGA microwave oven, equipped with temperature and pressure control. The unit is equipped with a Microwave Digestion Rotor, MDR 1000/6/110, with a pressure-temperature reference vessel package and up to five high-pressure digestion vessels. Digestions were carried out in closed 100 ml TFM (tetrafluormethaxil) vessels. Prior to analysis, the vessels were cleaned by filling with 10 ml of 10%

**Table 1. Operating conditions for the ELAN- 6000**

RF power (W).....	1300	Sampler and Skimmer cones.....	Platinum
Plasma Ar flow (l min <sup>-1</sup> ).....	15	Dwell time per amu (ms).....	i) 20; ii) 50; iii) 150
Nebulizer Ar flow (l min <sup>-1</sup> )..	0.85	Readings/Replicate.....	i) 20; ii) 25; iii) 150
Lens voltage (V).....	7	Est. replicate time (s).....	i) 15; ii) 33; iii) 117
Analog stage voltage.....	-1800	Number of replicates.....	3
Pulse stage voltage.....	1250	Scanning mode.....	Peak hopping transient
MS running pressure (Pa).....	3.68x10 <sup>-5</sup>	Number of isotopes measured....	i) 18; ii) 19; iii) 5

i) FI sampling 0.5 % m/v Fe solutions ; ii) FI with electrolysis separation; iii)FI with ion-exchange separation

**Table 2. FI programmes****i) FI sampling 0.5 % m/v Fe solutions**

Step	Time (s)	Pump 1 (rpm)	Pump 2 (rpm)	Injection valve position
1	20	0	100	Fill loop
2	15	60	0	Sample to nebulizer
Post-run	30	60	100	Rinse nebulizer and loop

**ii) FI with electrolysis separation**

Step	Time (s)	Pump P <sub>a</sub> (rpm)	Pump P <sub>1</sub> (rpm)	Pump P <sub>2</sub> (rpm)	Valve V <sub>a</sub> Position	Injection Valve V <sub>i</sub> position
1	90	48	-100	80	1*	1***
2	90	48	-100	80	1	1
3	30	48	+100	80	1	1
4	20	48	-100	80	2**	1
5	33	48	-100	80	2	2****

- Steps 1 and 2 are similar in order to achieve the time required for the electrolysis (the maximum time that can be scheduled in each step of the FIAS system is of 99 s).
- Pump P<sub>a</sub>: Auxiliary peristaltic pump, used for Hg circulation (pump tubing white/black = 3 mm i.d.) and to introduce the sample solution in the electrolysis cell.
- Pumps P<sub>1</sub>,P<sub>2</sub>: Pumps integrated in the FI device (pumps tubing red/red = 1.14 mm i.d.).
- \* V<sub>a</sub>, pos.1, allows to directly measure standards, independently to the electrolytical process.
- \*\* V<sub>a</sub>, pos.2, allows to load the loop with the sample solution from the recovery vessel.
- \*\*\* Injection valve V<sub>i</sub>, position 1 = carrier directly to nebulizer.
- \*\*\*\*Injection valve V<sub>i</sub>, position 2 = sample to nebulizer.

**ii) FI with ion-exchange separation**

Step	Time (s)	Pump 1 (rpm)	Pump 2 (rpm)	Valves position			Function
				1	2	3	
1	25	40	40	a	a	a	Fill loops and column clean up
2	20	0	40	b	a	a	Ion-exchange
3	25	0	40	b	b	b	Elution, and
	40	0	80	b	b	b	measurement

HNO<sub>3</sub>, microwave heating at 165°C for 15 min and then rinsing thoroughly with DDW.

The ICP-MS operating conditions are listed in Table 1, the IF programmes are presented in Table 2, and the operating parameters used to perform the IF measurements in Table 3.

**Table 3. Working parameters used to perform the FI analysis**

<b>i) FI from direct sample solutions</b>	
Sample .....	0.250 g in 50 ml
Carrier sol.....	0.5% v/v HNO <sub>3</sub>
Loop volume...	250 µl
Calib.samples..	2% v/v HNO <sub>3</sub> multi-element standard sol. (Be, Rh, Tl as ISS)
Flow rates.....	Sample → nebulizer 2.8 ml min <sup>-1</sup> Fill loop 4.8 ml min <sup>-1</sup>
Pump tubing....	1.14 mm i.d.
<b>ii) FI for electrolysis separation</b>	
Sample .....	0.250 g in 25 ml
Aliquot elect....	2 ml
Electrolysis .....	0.3 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Carrier sol.....	0.5% v/v HNO <sub>3</sub>
Loop volume...	300 µl
Calib.samples...	0.3 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> multi-element standard solutions
Circulating Hg .	14 ml min <sup>-1</sup>
Carrier flow ....	3.5 ml min <sup>-1</sup>
<b>iii) FI for ion-exchange separation</b>	
Micro-column..	2 mm i.d. 40 mm length (≈125µl)
Load medium'...	2 mol l <sup>-1</sup> HF+0.1 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Washing sol....	4 mol l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> and 2 mol l <sup>-1</sup> HF + 0.1 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Eluent.....	3:1 mixed acid 0.7 mol l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> : 0.5 mol l <sup>-1</sup> HCl + 0.05 mol l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Carrier.....	0.5% (v/v) HNO <sub>3</sub>
Loop volume....	200 µl, both L <sub>1</sub> and L <sub>2</sub> .
Flow rates.....	Sample and eluent: 2.0 ml min <sup>-1</sup> Washing sol.: A) 2.0 ml min <sup>-1</sup> B) 0.9 ml min <sup>-1</sup>

The flow diagram of the manifold used for on-line electrolysis Fe separation is showed in Figure 1, and the electrolytic-cell unit, designed to be inserted in the IF manifold, is presented in Figure 2. The flow diagram of the manifold used for on-line ion-

exchange separation of analytes from Fe matrix is showed in Figure 3.

In the electrolysis device, a platinum wire acted as anode and another platinum wire provided the contact of the mercury cathode. The Pt anode (2 mm diameter) was sealed into the walls of the cell 1 cm above the Hg surface and parallel to it, and the Pt for cathode contact (1 mm diameter) was inserted in the bottom of one of the lateral walls, penetrating 0.5 mm into the cavity of the cell. The Hg surface in contact with the solution was renewed by circulation through a polyethylene tube 3 mm id., using a peristaltic pump (GILSON MINIPULS 3, at 48.0 rpm). Sample solution was stirred by an air stream propelled by one of the peristaltic pumps inserted in the FIAS device by using the same tubing allowing the electrolyte to go out (after the completion of the electrolysis), by changing the rotary direction of the peristaltic pump. An electrolysis system (IA-ANALYSENTECHNIK, HEITERSHEIM), with established output voltage between 0-10 V, was used as current source.

In the ion-exchange resin device a mini-column inserted in the injection valve was integrated in the FI system and directly connected to the ELAN 6000 cross-flow nebulizer. The measurement step was fully controlled by the ICP-MS system software. Connections to the micro-ion-exchange column were made using a combination of short Tygon tubes with appropriate bore diameters slipped inside the micro-column. Dispersion was further restricted by using the shortest possible length of 1.14 mm i.d. PTFE tubing to connect the injector valve to the nebulizer (15). In operation, 200 µl of a 2 mol dm<sup>-3</sup> HF solution, containing 50 mg ml<sup>-1</sup> of sample, were loaded into the micro-column and next 200 µl of a 3:1 mixed acid of 5% (v/v) HNO<sub>3</sub> : 5% (v/v) HCl solution, containing 0.5 % (v/v) of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, caused rapid elution of the analytes from the column to the ICP-MS.

## 2.2 Reagents and Standards.

All chemicals used were from SIGMA-ALDRICH; 32% m/V hydrochloric acid, 65% nitric acid, 48% m/V hydrofluoric acid, 95-98 % m/V sulfuric acid (all of them double distilled) and 99.9995% Hg (A.C.S. reagent). Deionized water of 18 MΩ cm<sup>-1</sup>, obtained from a ELGA MAXIMA ultra pure water system, was used throughout. PE pure atomic spectroscopy standards of the studied analytes (from Perkin Elmer) were used to prepare the multielement standard calibration solutions. Standard

**Reference Materials:** CRM 097-1 y 098 (from BAS: Bureau of analysed samples limited, Newham Hall, Middlesbrough, England) and NIST 363, 364, and 365 (from National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899) were analysed. High purity iron (Johnson & Matthey GmbH) was used for recovery tests. The carrier solution for FI was 0.5% v/v  $\text{HNO}_3$ .

**Cleaning of mercury after electrolysis.** After performing from 10 to 12 electrolytical processes the Hg acting as cathode have to be substituted or cleaned. To separate the amalgam, remove the mercury from the micro-cell and rinse it with water to eliminate the acid. Afterwards, using suction, filter the dry mercury through a Buchner type glass funnel with grade 1 porosity sintered plate.

Repeat the filtration process using a grade 2 porosity sintered plate and finally using a grade 3 porosity plate. The cleaned mercury can be used for a new electrolysis and the amalgam can be treated for the recovery of mercury by distillation.

**Ion exchange resin and columns.** Strongly basic anion Dowex 1X8 (50-100 mesh) exchange resin was loaded into two types of columns: mini-columns (made from a piece of teflon tubing with a internal diameter of 15 mm) containing a volume of resin of 2.0 ml and micro-columns (made from a teflon tubing with a internal diameter of 2 mm) containing a volume of resin of 125  $\mu\text{l}$ . The resin bed were held in position by PTFE membranes. The columns were preconditioned with 4 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  and equilibrated with 2 mol  $\text{l}^{-1}$  HF.

### 2.3 Sample preparation procedures

A 0.250 g amount of sample was dissolved in a high pressure vessel (maximum pressure 110 bar) with 3.0 ml of 32% (m/m) hydrochloric acid, 1.0 ml of 65% (m/m) nitric acid, 0.075 ml of 48% (m/m) hydrofluoric acid and 3.0 ml of water, by applying the following microwave digestion programme: 5 minutes at 250 W (unpulsed power) and 25 minutes at 500 W (pulsed power). The vessel was then cooled down and opened and the contents were treated depending on the method: *i)* for direct FI-ICP-MS measurements the contents were transferred to a 50 ml polypropylene calibrated flask; 0.25  $\mu\text{g}$  of each of the elements used as internal standards: Be, Tl and Rh, were added, diluted to the mark with nitric acid 1% V/V and mixed. The solutions obtained, containing 5 mg  $\text{ml}^{-1}$  of sample in a nitric acid medium and 5 ng  $\text{ml}^{-1}$  of Be, Tl and Rh as internal

standards, were used for direct multielement FI-ICP-MS measurements; *ii)* for electrolysis process the contents were transferred to 50 ml Pyrex beakers. 0.5 ml of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1+1) were added and the solutions were evaporated until white, sulphuric acid fumes appeared and the resulting salts were dissolved with 10 ml of water and diluted to 25 ml. These solutions, containing 10 mg  $\text{ml}^{-1}$  of sample were used for electrolytic matrix separation (in the designed manifold system) and for ICP-MS measurements; *iii)* for ion-exchange method the obtained solution was evaporated nearly to dryness, after cooling the salts were dissolved with 4.5 ml of 2 mol  $\text{l}^{-1}$  HF and 0.5 ml of 30% (m/m)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , and this solution containing 50 mg  $\text{ml}^{-1}$  of sample was used for resin treatment and ICP-MS measurements.

### 2.4 Calibration samples

*i) Direct FI sampling of 0.5% m/v Fe solutions.* A blank and six multielement standard calibration solutions in the range from 0.1 to 20 ng  $\text{ml}^{-1}$  of Al, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, As, Zr, Nb, Mo, Ta, W, Pb, Bi, and 5.0 ng  $\text{ml}^{-1}$  of Be, Rh and Tl ( $\text{Si}_3$ ) each, in a 2% V/V nitric acid medium were prepared. With these calibration solutions, iron and steel samples containing the analytes in the range from 20 ng  $\text{g}^{-1}$  to 4  $\mu\text{g g}^{-1}$  could be analysed from a test sample portion of 0.250 g in 50 ml.

*ii) On-line electrolysis matrix separation.* A blank and six multielement standard solutions containing Zr, Hf, Y, REEs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu), Th and U, in the range from 0.1 to 20 ng  $\text{ml}^{-1}$  each in 0.3 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  were prepared. With these calibration solutions, iron and steel samples containing the analytes in the range from 10 ng  $\text{g}^{-1}$  to 2  $\mu\text{g g}^{-1}$  could be analysed from a test sample portion of 0.250 g in 25 ml of 0.3 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*iii) On-line ion-exchange resin procedure.* Standards containing Nb, Ta, W, Zr and Hf in the range from 0.5 to 100 ng each, in 5 ml of 2 mol  $\text{l}^{-1}$  HF plus 0.1 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  were prepared. With these calibration solutions, iron samples containing the considered analytes in the range from 2 ng  $\text{g}^{-1}$  to 400 ng  $\text{g}^{-1}$  can be analysed from test sample portions of 0.250 g in 5 ml of 2 mol  $\text{l}^{-1}$  HF plus 0.1 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ .



### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Dissolution procedure

The selection of the acid mixture used with the microwave system was based on the conventional hot plate digestion methods and by the previous works carried out on MW dissolution procedures for steel samples (16). Aqua regia was used as the most satisfactory reagent; the addition of HF acid was found to be necessary for samples containing silica-based compounds. Hydrofluoric acid is the only acid which will really dissolve silica-based compounds, forming  $\text{SiF}_6^{2-}$  ions in acid solution (17). According to a previous study (14) the HF quantity was limited to 0.075 ml, in order to completely dissolve the sample and to obtain well shaped peaks. The heating programme used started with a 5 min 250 W "unpulsed power" setting (this procedure starts "soft sample dissolution") and continued with a 25 min 500 W "pulsed" power period (microwave) power is regulated with on/off of the magnetron for a total period of time which is a function of the pulse width programmed. With this heating programme the temperature increased to 200° C within 12 min and after 14 min the pressure was stabilized at 12 bar (The maximum temperature allowed was fixed to 200° C and the maximum pressure setting was 20 bar).

#### 3.2 Optimization of FI operating parameters.

The two most important parameters in FI are injection volume and dispersion. The peak area of the integrated analyte ion signal increases proportionally with the amount of sample injected. Signal peak height also increases with the volume of sample injected (18); with large sample volumes, signal peak height plateaux at steady-state level are comparable to those obtained with continuous sample introduction.

The ratio of FI transient signal peak height to the signal level obtained during continuous aspiration is a measure of the dispersion coefficient (D). Dispersion is controlled by the volume injected and the length of tubing between the FI valve and the nebulizer. In order to achieve the best possible sensitivity and shortest wash time, the injection valve has been located as close as possible to the nebulizer, with only a few centimeters of tubing between this component and the valve. This coefficient approaches unity at injection volumes of approximately 600 µl; however, the injection volume selected for the sample loop was of 250 µl, a D value of

approximately 0.80 being achieved. The aim was to minimize the deposition of matrix on the interface while obtaining a good level of sensitivity.

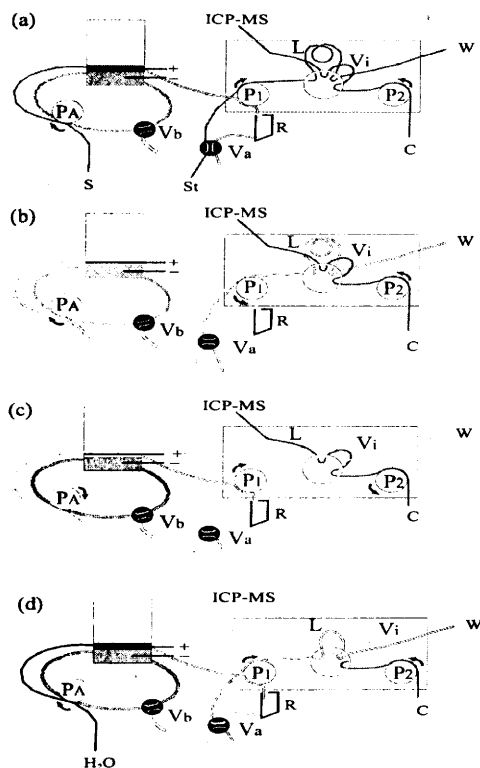
Other parameter which affects FI transient signal peak and its area is sample delivery rate, and its value depend both on pump speed and on the internal diameter of the tubing. This parameter was optimized for the cross-flow nebulizer used, by monitoring the transient signal produced by applying different flow rates values. As flow rate was increased from 0.9 to 5.8 ml min<sup>-1</sup>, the measured peak height reached a maximum at 2.8 ml min<sup>-1</sup> before decreasing (due to reduced nebulization efficiency and to the dilution of the analyte with increasing carrier), whereas the maximum measured peak area occurred at the minimum flow rate tested. The most important factor determining peak area is the time the sample from the loop takes to pass through the nebulizer. A flow rate of 2.8 ml min<sup>-1</sup>, providing maximum peak height values, was chosen for further measurements. This flow rate value was obtained using 1.14 mm i.d. tubing and a pump speed of 60 rpm.

#### 3.3 Mini-electrolysis for matrix separation.

With the ICP-MS system, the sulfuric acid concentration of the solution entering the spray chamber should be kept as low as practically possible, not only because of the progressive deterioration of the sampling cone aperture; but also, due to the great suppression produced on the analyte signals (19). In order to evaluate the sulfuric acid influence and to optimize the electrolytical system, before being included in the FI manifold, the following tests were performed: 10 ml aliquots of 0.3 mol l<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions containing 0.100 g of high purity iron and 0.100 g of a simulated high alloy steel matrix (0.025 g of high purity Cr, 0.020 g of high purity Ni and 0.055 g of high purity Fe), were spiked with 10 ng each of the studied analytes and were electrolysed in a mini-Hg cathode electrolysis cell (20) (consisting of a cylindrical teflon vessel of 2.5 cm diameter with: a mercury cathode area of approximately 5 cm<sup>2</sup> and 2 cm high, a square platinum gauze of 1 cm<sup>2</sup> as anode, and a cathode-anode separation of 1 cm) using a high current density > 0.2 A cm<sup>-2</sup> (Total intensity > 1 A). The mercury was stirred by a magnetic system and the solution cooled by external flow water circulation. The complete matrix separation for the pure Fe sample (>95% Fe) took about 5 min (external spot test no longer visible), for the simulated high alloyed steel

matrix (25% Cr, 20% Ni and 55 % Fe) the removal time was 1.4 times higher (about 7 min). The speed of electrolysis could be increased by using a higher current density, provided to keep the temperature of the electrolyte below 50° C.

After operating the system by using an off-line mini-electrolysis cell, the methodology was transferred to the FI system. Optimization of micro-cell dimensions was carried out, the performance of micro-cells ranging from 0.3 to 2.0 cm in width and from 3 to 7 cm in length were tested. The micro-cell

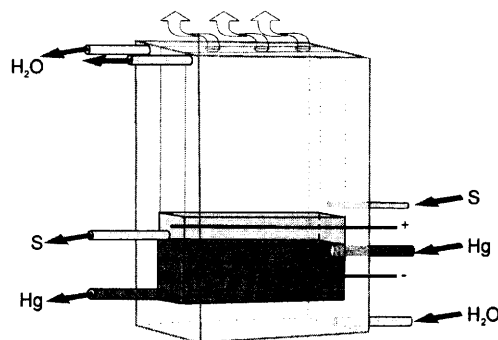


**Figure 1. Manifold operation scheme**

(a) Electrolysis step and standards measurement;  
(b) electrolyte collection in the recovery vessel;  
(c) sample filling step;  
(d) sample injection and measurement.  $P_A$ ,  $P_1$  and  $P_2$ , peristaltic pumps;  $V_i$ , injection rotatory valve;  $V_a$  and  $V_b$ , two-way-keys;  $S$ , sample;  $St$ , standard solution;  $R$ , recovery vessels;  $L$ , loop;  $C$ , carrier.

was designed to use 2 ml aliquots of the sample solution. This volume makes it possible to rinse the loop and perform 3 consecutive measurements of the electrolyte. Thinner and longer micro-cells were found to facilitate the sample injection after finishing the electrolysis, through the sampling valve (without needing an intermediate recovery vessel to collect the electrolyte); however longer electrolysis times for complete matrix separation were needed. A careful evaluation of the cell dimensions led to the conclusion that a good compromise between electrolysis speed and ease in draining, can be achieved using a micro-cell of 1 cm in width and 5 cm in length. In the diluted sulphuric medium provided by the sample digestion procedure, and applying a constant output current of 8.5 V, after 3 min of electrolytic process, the matrix deposition was accomplished (external spot test no longer visible). The remaining matrix elements in the electrolytes were determined by Atomic Absorption Spectrometry, and the found values for Fe, Cr and Ni were less than  $2 \mu\text{g ml}^{-1}$ . This matrix separation procedure makes it possible to analyse some others elements in iron samples, like calcium (20), aluminium (21) and phosphorus (22).

**Figure 1** illustrates the operational principle of the rotary valves assembly, including the sample filling, the electrolysis process and the sampling step and **Figure 2** shows the micro-cell design.



**Figure 2. Mercury cathode micro-cell**

The operation of the system was carried out in two fundamental stages: 1) electrolysis and 2) flow injection; the flow injection stage consists of three steps: electrolyte collection, loop filling, and sample injection.

In the electrolysis stage, programmed for 3 min (as in

the used FIAS device the maximum time that can be programmed in each step is 99 seconds, this stage has been divided in two 90 seconds steps), one auxiliary peristaltic pump ( $P_a$ ) takes action at 48 rpm, renovating the Hg surface in contact with the solution by circulation through a polyethylene tube 3 mm id. and also pumping 2 ml of sample (S) into the micro-cell. Simultaneously pump 1 ( $P_1$  integrated in the FI system) running at 100 rpm introduces a stream of air through a pump tubing red/red (1.14 mm id.) to stir the electrolyte and to keep the sample solution inside, and pump  $P_2$  (also integrated in the FI system) running at 80 rpm enters the carrier solution (C), using a pump tubing red/red (1.14 mm id.), directly across the injection valve ( $V_i$ ) to the ICP-MS instrumentation.

After the completion of the electrolysis (steps 1 and 2 of the FIAS program), the flow injection stage starts. During the first step of this stage (electrolyte collection, step 3 of the FIAS program) programmed for 30 s, the position of the (two-way key) dual rotary valve ( $V_a$ ) is changed to position 2; the rotary direction of  $P_1$  is also changed and the electrolyzed sample is pumped at a flow rate of  $4.2 \text{ ml min}^{-1}$  (100 rpm and 1.14 i.d. tubing) to a recovery vessel (R). Right afterwards, in the second step (loop filling, step 4 of the FIAS program), programmed for 20 s, and the content of the recovery vessel was pumped by  $P_1$  (after changing its rotary direction again), through loop L (300  $\mu\text{l}$ ) located in valve  $V_i$  (in position 1 of this injection valve, the excess of electrolyte, after filling the loop, is conducted to the waste, W). When the pre-established time has elapsed and the loop has been loaded, the injection valve ( $V_i$ ) is switched to the sample injection position to accomplish the last step of this stage (step 5 of the FIAS program). In this step, programmed for a total time of 33 s (estimated replicate time in the MS timing program), the carrier stream (C) pushes the electrolyte out of the loop towards the ICP torch to perform the MS measurements. Loop filling and injection steps of the Flow injection stage (steps 4 and 5 in the FIAS program) are repeated to perform the number of replicates introduced in the measurement program. After each complete cycle of operation, the micro-cell, the recovery vessel and all the circulation system is cleaned with 10 ml of water, which is discharged as waste through the injection valve ( $V_i$ ) in position 1. The manifold used, intervening the (two-way key) dual injection rotary valve ( $V_a$ , position 1) makes it possible to perform calibration samples measurement

(accomplishing the entire FIAS programme), while the sample solution electrolysis takes place, i.e. during steps 1 and 2 of the FIAS program. Rotatory valve  $V_b$  (two-way key), in position 1 makes it possible to renovate the Hg surface in contact with the electrolyte and, in position 2, permits to remove the mercury from the micro-cell for a further cleaning after having performed several electrolysis processes.

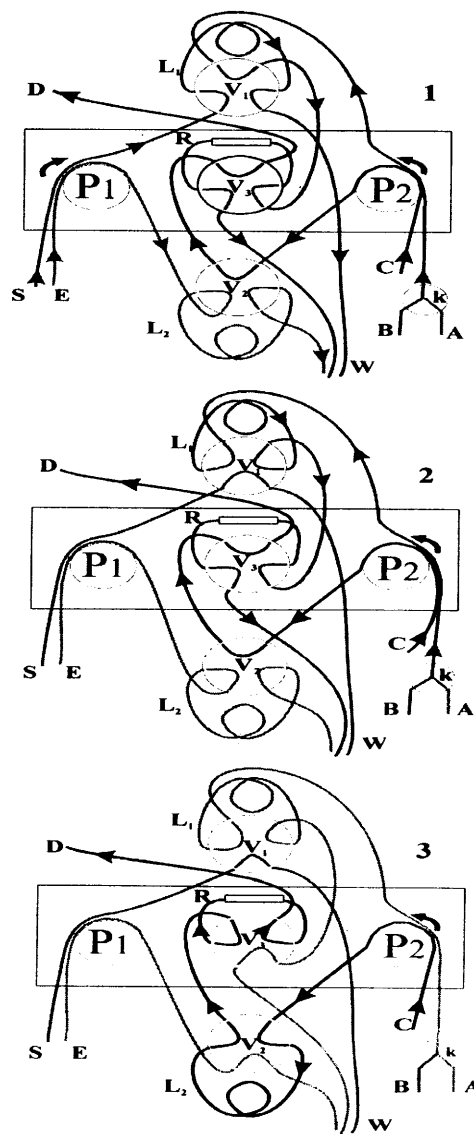
### 3.4 Mini-columns for ion-exchange separation

In order to evaluate the HF acid concentration influence in the deposition efficiency the following tests were performed: 5 ml aliquots of 1, 2 and  $4 \text{ mol l}^{-1}$  HF and  $0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  solutions containing 0.250 g of high purity iron (previously circulated through resin columns to be purified for refractory metals from the iron matrix and from the reagents), were spiked with 50 ng each of the 5 analytes and loaded onto mini-columns (resin volumes from 0.5 to  $5 \text{ cm}^3$  were tested), the circulation was gravity controlled and the free flow rate was approximately  $1.0 \text{ ml min}^{-1}$ . The mini-columns were washed with 5 ml of  $2 \text{ mol l}^{-1}$  HF and then various eluants were investigated: different molarities of nitric acid and different mixtures of nitric and hydrochloric acids, with and without hydrogen peroxide. With the ICP-MS system, the acid concentration of the sample entering the spray chamber should be kept as low as practicable (23). One important reason for limiting the concentration of the acid in the eluent is that there are detectable levels of analyte contamination in the acid, which will degrade the detection limits and also, high concentrations of acid will cause progressive deterioration of the sampling aperture and the column resin to shrink, which will result in longer retention times.

From the above tests  $2 \text{ mol l}^{-1}$  HF was chosen as the effective acid medium for the anion exchange separation and a 3:1 mixed acid of  $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$  :  $0.5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$  plus  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  hydrogen peroxide as eluant. The elution (circulation of 5 ml of the eluant for 15 min at the flow rate of about  $1 \text{ ml min}^{-1}$ ) showed recoveries of the five elements close to 100% and the concentration of Fe in the eluent from the resin columns was less than 0.02% (m/v). Quantitative adsorption of 250 ng each of the five analytes was obtained with resin volumes from 0.5 to  $5 \text{ cm}^3$ , resin volumes higher than  $2.5 \text{ cm}^3$  needed more quantity of eluant or a more acid concentration. The resin volume chosen was of  $2 \text{ cm}^3$ , in consideration of the complete adsorption of the analytes present and their easy elution.

After performing the system by using vertical mini-columns it was decided to transfer the methodology to the FI system. Sample load and elution flow-rates, sample and eluent volumes and micro-columns dimensions were considered to be important factors in the design of the on-line ion-exchange FI system (15). Micro-columns ranging from 1.5 to 5 mm i.d. and from 10 to 60 mm in length were tested. According to Marshall and Mottola (24) the dimensional characteristics of the micro-columns will be express in aspect ratios (ratio of the length to the inside diameter). Thinner and longer micro-columns with higher aspect ratios were found to yield larger breakthrough capacities, and taller elution peaks. However, a higher back-pressure resulted in deteriorating the stability. With micro-columns presenting similar aspect ratios, those with a smaller volume produced higher elution peaks than larger ones (provided that the exchange capacity was sufficient to retain quantitatively the analytes). Optimization of micro-columns dimensions was carried out, the performance of micro-columns with aspect ratios from 2 to 25 were studied. They were all packed with Dowex 1X8 ion exchange resin and loaded with 200  $\mu\text{l}$  of a 50 ng  $\text{ml}^{-1}$  multielement standard solution in a 2 mol  $\text{l}^{-1}$  HF medium) and eluted with 200  $\mu\text{l}$  of the eluent. The relative signals were estimated against solutions in 0.5% (v/v) nitric acid. Good recoveries (higher than 96%) and higher elution peaks were obtained for columns with small volumes (between 100 and 150  $\mu\text{l}$ ) and with aspect ratios values of approximately 20.

Concerning the sample flow-rate it was proved that at low sample flow-rate a large breakthrough capacity can be obtained for all the analytes. The residence time is inversely proportional to the sample flow-rate. A sample flow-rate of 0.9  $\text{ml min}^{-1}$  was employed in order to obtain a complete retention of the analytes. In contrast to the loaded sample flow-rate, the acid flow-rate for elution does not significantly affect the elution process. The fact that comparable elution signals were obtained for elution flow rates from 1.5 to 3.0  $\text{ml min}^{-1}$ , with the same column capacity, suggests a closer approach to equilibrium in the ion-exchange process during elution. Monitoring the elution profiles of analytes while changing the elution flow-rate, the retention and response times were found to be similar for all five elements. A careful evaluation of these parameters led to the conclusion that a good compromise between sensitivity and accuracy was a 125  $\mu\text{l}$  micro-column (2.0 mm for the i.d. and 40 mm for the total length) used with a 2.0  $\text{ml min}^{-1}$  elution rate. Flow-rates higher than 3.0  $\text{ml min}^{-1}$  degrade the



**Figure 3. Operational scheme of the manifold of the FI on-line ion-exchange assembly.**

1, Filling step; 2, Ion-exchange step; 3, Measurement step. P1 and P2, pumps; V1, V2 and V3, valves; k, two-way key; L1 and L2, loops; R, resin micro-column; S, sample; E, eluent; C, carrier; A and B, washing solutions; W, waste; D, detector. a and b refer to position of valves.

precision of the analyte signal from the ICP-MS, because the flow-rate exceeds the optimum input rate for the nebulizer.

**Figure 3** illustrates the operational principle of the rotary valves assembly, including the sample filling, the ion-exchange process and the eluent step. The operation of the system was carried out in three steps: In the filling step (**step 1**) programmed for 20-s, pump 1 ( $P_1$ ) pumped sample (S) and eluent (E) at a flow rate of  $2.0 \text{ ml min}^{-1}$  (40 rpm and 1.14 i.d. tubing); the sample solution enters valve  $V_1$  and fills the loop  $L_1$  (200  $\mu\text{l}$ ), the eluent enters valve 2  $V_2$  and fills the loop  $L_2$  (200  $\mu\text{l}$ ). Both excesses are discharged as waste (W). Simultaneously, pump 2 ( $P_2$ ) pumped carrier (C) and washing resin solutions (A et B) at a flow rate of 2.0 and  $0.9 \text{ ml min}^{-1}$  (40 rpm and 1.14 and 0.76 i.d. tubing respectively); the carrier (C) is directly transported to the ICP-MS instrumentation (D) through valves  $V_2$  and  $V_3$ . The washing resin solutions (A and B), intervening a (two-way key) dual injection rotary valve (k), enter  $V_1$  and  $V_3$  (first the A solution for 20-s and after the E solution for 5-s) cleaning and equilibrating the resin of the micro-column (R), and the excess of both are discharged as waste. When the pre-established time has elapsed and both loops have been loaded and the resin has been prepared, thus pump 1 was stopped and the system is switched to the ion-exchange position (**step 2**). During this step, programmed for 20-s, pump 2 carried the  $2 \text{ mol l}^{-1}$  HF solution (B) to push the sample plug out of the loop  $L_1$  into the micro-column and the adsorption of the analytes is produced. The carrier stream remain as in step 1. After the pre-established time allowing the sample solution to pass through the column and to wash the resin with the B solution, the system is switched to the measure position (**step 3**). In this step, programmed for a total time of 65-s, during the first 25-s the carrier stream (C) pushes, at a flow rate of  $2.0 \text{ ml min}^{-1}$  (40 rpm), the eluent plug out of the loop  $L_2$  into the micro-column countercurrently, causing the release of analytes trapped mostly in the initial portion of the resin, then the flow rate is increased to  $3.0 \text{ ml min}^{-1}$  (60 rpm) for 40-s, to plug out completely the eluted analytes. In each complete cycle of operation, the micro-column before to be loaded with the iron sample it was washed with  $4 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3 + 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  solution (A) and equilibrated with  $2 \text{ mol l}^{-1} \text{ HF} + 0.1 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  solution (B); under such conditions the sorption and desorption operations could be repeated many times without any change in the exchange properties of the material.

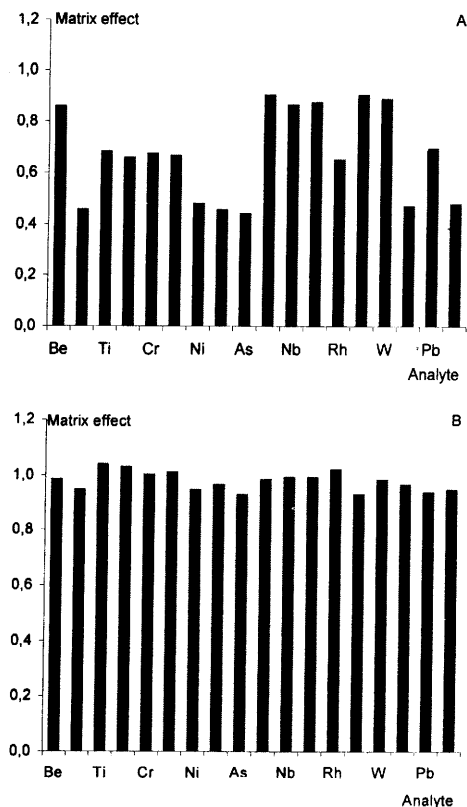
### 3.5 Analytical performance

Two different approaches may be used to evaluate transient signals: peak area and peak height measurements. As for most elements lower  $\text{DL}_s$  are achieved when peak area is used, this has been the system used. An important aspect of the FI system is that the ion signal measured varies as a function of time (25). The signal/background ratio optimizes at the signal profile maximum, as a result of which there may be an advantage in not integrating out on the wings of the transient peak (where S/B is poorer).

The accepted approach for measuring DL and LOQ for a solution is to calculate the standard deviation of a suitable blank at the  $m/z$  of interest ( $3 \sigma$  for DLs and  $10 \sigma$  for LOQs). This blank would contain all the elements contained in the sample, in the same proportion, matrix and reagents, but no analytes. Since iron samples of 100% purity do not exist, this will give reasonable values for elements present in the-blank at concentrations below the true DL. In the case of elements present at higher concentrations, the procedure will give  $\text{DL}_s$  and LOQs larger than the true DL values.

*i)* The signal depression caused by high matrix concentrations was observed also during microsampling (**Figure 4**). The iron matrix effect was calculated according to the ratio between sensitivity in a high purity Fe solution and sensitivity in a  $\text{HNO}_3$  solution. The matrix effects for  $0.5\% \text{ m/v Fe}$  ( $2.16\% \text{ m/v (NO}_3)_3 \text{ Fe}$ ) are shown in **Figure 4 (A)**. These matrix effects vary between 0.88 (for Zr and Ta) and 0.44 (for Al and As). The differences observed in the matrix effects for the elements studied cannot be explained simply in terms of mass bias. When elements similar in this respect are compared, it may be clearly seen that the degree of ionization of the analyte has an important influence on the matrix effect. Ionization temperature is changed considerably by the introduction of large amounts of Fe in the ICP. This matrix effect may be minimized by minor variations in both nebulizer flow rate and forward power, with respect to those resulting from the maximum analyte signal. By suitable decreasing of nebulizer flow rate and increasing of r.f. power, this matrix effect is practically eliminated, nevertheless sensitivity decreases by a factor of about 2. **Figure 4 (B)** shows the remaining Fe matrix effect following optimization of the aerosol flow rate and r. f. power parameters.

It is recommended that calibration curves based on intensity ratios with respect to a fixed concentration



**Figure 4. Matrix effects for 0.5% m/v Fe (2.16% m/v  $(\text{NO}_3)_3\text{Fe}$ )**

A) at the aerosol flow-rate and the forward power values producing the maximum analyte signals.

B) remainder matrix effects after modifying the aerosol flow-rate and the forward power parameters.

of spiked internal standard element be used to compensate for matrix effects. The use of internal standards experiencing the same matrix effect as the analytes compensates for the remaining Fe matrix influence, after ICP operating parameters modification, allowing  $\text{HNO}_3$  calibration samples to be used (without iron matrix matching). In view of the fact that signal

suppression was established to be mass number and ionization potential dependent, it is necessary to use several internal standard across the mass range. Tests were performed to select the elements most suitable for use as IS. Pure Fe solutions (0.5% m/v) were spiked with a multielement standard solution containing all the analytes considered, along with Sc, Be, In, Y, Tl and Rh, for testing as possible internal standards (each element at a concentration level of  $2 \text{ ng ml}^{-1}$ ), and compared with a blank solution containing the same elements in a 2% m/v  $\text{HNO}_3$  solution. On the basis of the individual intensity values obtained, and following evaluation and comparison of the Fe matrix effects, three standard groups were established, with  $^9\text{Be}$ ,  $^{45}\text{Rh}$  and  $^{205}\text{Tl}$  as the IS, as follows:  $^9\text{Be}$  for the measurement of  $^{93}\text{Nb}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{98}\text{Mo}$ ,  $^{184}\text{W}$ , and  $^{75}\text{As}$ ;  $^{103}\text{Rh}$  for the measurement of  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ , and  $^{208}\text{Pb}$ ; and  $^{205}\text{Tl}$  for the measurement of  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{63}\text{Cu}$  and  $^{60}\text{Ni}$ . The three elements selected as IS are suitable for this purpose mainly because of the very low levels at which they are present in steel samples and also because of their high second ionization potential, which is considerably higher than the first ionization potential of the argon plasma gas. Following optimization of the ICP parameters to minimize Fe matrix influence, and by using the internal standard method described above, the experimental recoveries from a 0.5% m/v Fe matrix solution spiked with a  $2 \text{ ng ml}^{-1}$  multielement standard solution, compared with a solution containing the same quantity of multielement standard solution in 2% m/v  $\text{HNO}_3$ , ranged from 97 to 104%.

The  $\text{LOQ}_s$  obtained using 250  $\mu\text{l}$  injection volumes of a 0.5 % m/v Fe solution compared to the  $\text{LOQ}_s$  with continuous nebulization (CN) of a 0.1% m/v Fe solution, were approximately 3 times lower, whereas the sample dilution factor used for FI is 5 times smaller than for CN. The degree of precision ( $\text{RSD}_s$ ), at concentration levels of 10 times the  $\text{LOQ}_s$ , for the 15 analytes considered ranged from 0.5 to 2.7%. In order to check the accuracy of the method, two pure iron standard reference materials: CRM No 097-1 (pure iron) and NIST 365 (electrolytic iron) were analyzed, these having certified values for some of the elements considered below 0.01% (m/m). Recoveries in the  $\mu\text{g g}$  range were determined, in a high purity iron sample (Johnson & Matthey) with a view to verify the accuracy of the method for all the analytes studied. Table 4 shows the  $\text{LOQ}_s$  ( $10\sigma$ ) obtained and lists the analytical results for triplicate preparations, each analyzed four times.

Overall, the results were found to be in agreement with the certified values and the recovery

**Table 4.** Results for the analysis of Reference Materials (BCR 097-1 and NIST 365); recoveries and limits of quantification (LOQs, 10 $\sigma$ ) in a high-purity iron (Johnson & Matthey) spiked with 1  $\mu\text{g/g}$  of analyte. Method: *i*) FI 0.5 % m/v Fe solutions.

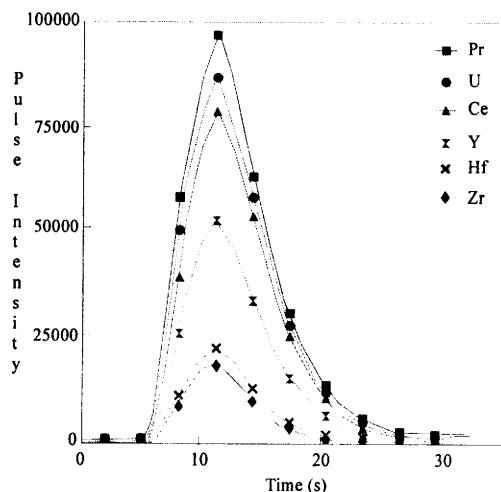
El	BCR 097-1 ( $\mu\text{g/g}$ )		NIST SRM 365 ( $\mu\text{g/g}$ )		High-pure Fe	
	Cert (*)	Found $\pm\text{SD}$	Cert	Found $\pm\text{SD}$	Reco v%	LOQ ng/g
Al	27 (6)	29.0 $\pm$ 0.2	(7)	8.5 $\pm$ 0.2	97.7	30
Ti	<15	1.0 $\pm$ 0.2	6	3.2 $\pm$ 0.5	103.0	7.0
V	<10	0.9 $\pm$ 0.1	6	5.3 $\pm$ 0.1	104.2	6.5
Cr	16 (5)	17.8 $\pm$ 0.2	72	75.0 $\pm$ 0.4	100.5	6.3
Co	36 (4)	35.2 $\pm$ 0.5	70	68.7 $\pm$ 0.5	101.8	6.8
Ni	25(3)	24.4 $\pm$ 0.1	410	>>>50	104.2	4.0
Cu	20 (2)	20.5 $\pm$ 0.2	58	55.2 $\pm$ 0.5	97.5	16
As	51 (5)	53.3 $\pm$ 0.7	(2)	3.4 $\pm$ 0.5	98.8	45
Zr	<10	0.3 $\pm$ 0.05	<0.1	0.7 $\pm$ 0.05	98.1	17
Nb	<10	0.6 $\pm$ 0.02	<0.5	0.4 $\pm$ 0.08	97.0	16
Mo	<10	2.7 $\pm$ 0.1	50	48.4 $\pm$ 1	99.2	17
Ta	—	0.4 $\pm$ 0.05	<0.5	0.5 $\pm$ 0.03	101.1	4.8
W	—	0.3 $\pm$ 0.07	<1	0.9 $\pm$ 0.1	98.0	17
Pb	<5	0.7 $\pm$ 0.08	0.2	0.2 $\pm$ 0.05	102.3	33
Bi	<5	<0.05	<0.1	<0.05	99.5	17

• SD of the interlaboratory means

values range was of 103 $\pm$ 3%.

*ii*) After matrix separation by electrolysis, the only source of matrix interferences due to the sample composition and the sample preparation procedure, resulted from the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentration present in the electrolyte (0.3 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Vanhaecke *et al* (19) found that the signals from low relative atomic mass analytes were greatly suppressed in a 0.5 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  matrix compared with 0.14 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ . To overcome this influence and compensate for, 0.3 mol  $\text{l}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ , standard multi-element solutions were used for external calibration.

For all the considered analytes the most abundant isotopes were used for ICP-MS measurements. The transient pick diagrams obtained from a 0.250 g pure iron sample spiked with 100 ng of each analyte, after applying the complete developed process are shown in **Figure 5**. As the computer program only presents six picks simultaneously,



**Figure 5.** Transient peak signals for 0.40  $\mu\text{g g}^{-1}$  of Zr, Hf, Y, Ce, Pr and U, from recovery test (0.25 g Fe spiked with 0.10  $\mu\text{g}$  of each analyte)

signals from Zr, Hf, Y, Ce, Pr, and U were chosen; the rest of the signals appeared with intermediate values.

The accuracy was tested by analysing Certified Reference Materials: NIST 363 and NIST 364. The results obtained for the elements with found values above the LOQ are shown in **Table 5**.

**Table 5.** Certified values and results obtained ( $\mu\text{g/g}^{-1}$ ,  $n = 3$ ) for the analysis of NIST-363 -364. Method *ii*) FI with electrolysis separation

El	NIST SRM 363		NIST SRM 364	
	Cert.	Found $\pm\text{SD}$	Cert.	Found $\pm\text{SD}$
Zr*	0.049	476 $\pm$ 10	0.068	692 $\pm$ 12
Hf	(5)	2.45 $\pm$ 0.03	(13)	13.8 $\pm$ 0.5
Ce	30	25.7 $\pm$ 0.10	5.7	6.1 $\pm$ 0.12
Nd	12	11.2 $\pm$ 0.11	1.8	2.18 $\pm$ 0.01
Pr	(4)	2.93 $\pm$ 0.05	(1)	0.656 $\pm$ 0.0035
Dy	---	0.20 $\pm$ 0.01	---	0.058 $\pm$ 0.0027
Gd	---	1.10 $\pm$ 0.020	---	.10 $\pm$ 0.009
La	(20)	10.7 $\pm$ 0.21	(2)	2.14 $\pm$ 0.023

\*Zr certified values expressed in %; found values were extrapolated from the calibration range.

As CRM with certified values for some of the REEs as well as for Y, Th and U were not available, the possibility to analyse these elements was only evaluated through recovery tests on high-purity iron. To perform this test, 0.250 g portions of high purity iron were spiked with 10 ng each of the studied analytes. They were dissolved, treated and analysed by using the developed procedure; the recoveries for all of them were above 96%. Regarding the lower limits of quantitative analysis, expressed as limits of quantification (LOQ), were estimated by preparing multiple blanks ( $n=6$ ), and then determining the concentration equivalent to ten times the standard deviation of the analyte signals. Table 6 shows the LOQs, the precision (RSD) at concentration levels of 10 times the LOQ, and the results of the recovery test. From the obtained results it can be seen that the proposed method is suitable for the simultaneous determination of low levels of Zr, Hf, Y, REEs, Th and U in iron and steel samples.

**Table 6.** Limits of quantification (LOQ), precision (RSD,  $n=6$ ) at conc. levels of 10XLOQ. Recoveries ( $n=3$ ) in high-purity iron. Method *ii*) FI with electrolysis separation.

Ele	LOQ (ng/g) 10xSD <sub>blank</sub>	RSD 10XLOQ	Recoveries Added: 40 ng g <sup>-1</sup>
Zr	8.8	3.5	39.2±1.2
Hf	8.5	2.5	41.1±1.3
Ce	1.4	2.9	40.8±1.2
Nd	1.6	2.2	41.0±1.0
Pr	0.71	1.7	40.6±0.8
Dy	1.2	1.8	39.4±0.7
Eu	0.74	0.8	39.6±0.7
Gd	0.98	2.0	38.9±1.2
Ho	0.83	1.8	40.4±0.9
Er	0.98	1.5	39.6±1.2
La	1.0	1.5	40.9±1.0
Lu	0.66	0.9	40.8±0.9
Sm	1.2	1.9	39.6±0.6
Tb	0.85	1.6	41.0±1.1
Tm	1.1	0.9	41.2±1.4
Yb	1.0	2.5	38.8±1.0
Y	0.98	1.6	38.8±0.9
Th	0.92	2.2	41.8±0.7
U	0.80	2.0	41.4±1.1

*iii*) Regarding the lowest levels which can realistically be measured in samples, after ion-exchange resin procedure, lower limits of quantitative analysis expressed as limits of quantification (LOQ) were estimated by preparing multiples ( $n=6$ ) blanks, using the entire sample treatment process, and then determining the concentration equivalent to ten times the standard deviation of the analyte signals. As high-purity blanks are necessary for ultratrace determinations, reagents were purified by passing their through a Dowex column. Table 7 shows the LOQs and the precision (RSD) at concentrations levels of 10 times the LOQ. Table 8 lists the recovery test results.

**Table 7.** Limits of quantification (LOQ, ng/g) and precision (RSD,  $n=6$ ) at conc. levels of 10 X LOQ. Method *iii*) FI with ion-exchange separation

Element	LOQ (ng g <sup>-1</sup> )	RSD (%)
Nb	1.1	2.5
Ta	0.4	1.0
Zr	1.2	1.3
Hf	1.8	0.7
W	1.8	2.8

**Table 8.** Recoveries from standard additions to sample CRM-098 (ng/g). Method *iii*) FI with ion-exchange separation

Standard additions to sample CRM-098					
Ele	Found	Found (ad.: 10)	Recov %	Found (ad.: 50)	Recov %
Nb	32.2±1.0	43.1±1.4	102	86.2±2.3	105
Ta	21.6±0.6	30.3±1.5	96	75.4±1.8	105
Zr	60.7±1.7	73.5±2.2	104	105.1±2.5	95
Hf	<1.8	11.2±0.4	112	52.3±1.6	105
W	250±6	257±7	99	295±7	98

As doesn't exist iron reference materials with certified values for these analytes in the ng g<sup>-1</sup> levels, the accuracy of the proposed method was tested by determining Nb, Ta, W, Zr and Hf in CRM-098 reference material (presenting for these elements only approximate values for information) and by performing recovery tests from spiked samples. This was performed in the following manner: 0.250 g of the above reference material were spiked with 2.5 ng and 12.5 ng each of the five analytes. Both were dissolved and treated as described under Experimental and analysed by using the recommended procedure for FI-ICP-MS measurements. As can be seen, the proposed method is suitable for the determination of Nb, Ta, W, Zr and Hf



in iron samples with contents in the  $\text{ng g}^{-1}$  level with satisfactory precision. A further improvement in the limits of quantification is possible by increasing the sample volume loop.

## CONCLUSIONS

*i)* The possibilities provided by FI-ICP-MS in combination with a MW digestion system for the multielement analysis of trace elements in unalloyed steels have been demonstrated. Precision of better than 3% RSD can be achieved during the multielement analyses of 0.5% m/v Fe solutions (2.16% m/v  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ), using an injection volume of 250  $\mu\text{l}$ . The LOQ, referred to solids, are some three times better than those obtained using continuous flow sample aspiration of solutions with the maximum recommended level of dissolved solids. Both the RSD, and the LOQ, meet the requirements for industrial process control and for the applications of an industrial research laboratory. The Fe matrix effect problem may be solved through appropriate ICP parameters settings and the correct choice of internal standards. The method developed allows 2% m/v  $\text{HNO}_3$  calibration solutions to be used, this resulting in better detection capabilities.

*ii)* Hg-cathode electrolysis in diluted  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution was examined with a flow injection on-line system to analyse elements such as Zr, Hf, Y, REEs, Th and U in iron samples by ICP-MS. The present study features an on-line FI manifold used for ICP-MS measurements allowing access in the  $\text{ng g}^{-1}$  range. Multi-element calibration solutions, without iron matrix-matching, were used for external calibration. LOQ calculated for REEs, Y, Th and U were about 10 times better than those for Zr and Hf. Precisions (as RSD) at ten times the LOQ ranged from 0.8 to 3.5. Tests showed recoveries higher than 96% for all the analytes, using Johnson & Matthey high-purity iron samples spiked with two different content levels.

*iii)* On-line flow injection pre-concentration with chelating resins provides the potential for improvements in speed and efficiency compared with conventional batch or gravity column techniques when the exchange conditions and operating parameters are favorable. Dowex 1X8 resin was examined with flow injection on-line chelation with ICP-MS to analyse Nb, Ta, W Zr and Hf in iron samples. The rapid uptake of the above elements without iron retention, the almost instantaneous release of adsorbed analytes during the elution phase and the stability of the resin (a micro-column which had been used for more than 200 pre-

concentration cycles continue to perform satisfactorily) are ideal properties for its application in on-line FI-ICP-MS. The results obtained confirm and extend the validity of the anion-exchange resin mini-column ICP-AES method described by Yamada and col (26) present study features a on-line FI manifold used for ICP-MS measurements allowing access to the  $\text{ng g}^{-1}$  range. Traces of the five impurities in the CRM 098-1 material were determined by the proposed method (content at  $\text{ng g}^{-1}$  levels is not certified for any of these elements). Tests showed recoveries higher than 96% for all the analytes, from CRM 098-1 pure iron samples spiked with two different content levels. RSD, values below 3% for the five elements showed good precision.

## REFERENCES

- 1 Metals Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels and High performance alloys, ed. ASM INTERNATIONAL, Handbook Committee, Materials park, OH 44073, USA, 1990, p. 141.
- 2 International Standard 4948-1. Steel Classification, Part 1: Classification of steels into unalloyed and alloy steels based on chemical composition. Ed. ISO, Geneva, 1981.
- 3 C. Vandecasteele, M. Nagels, H. Vanhoe, and R. Dams, *Anal. Chim. Acta* 91, 211 (1988)
- 4 Lundell, G.E.F.; Hoffman, J.I.; Bright, H.A. Chemical analysis of iron and steel. Ed. John Wiley & Sons. London 1946, 47.
- 5 Dorado, M.T.; Coedo, A.G. *Metalurgia*, 1978, 37.
- 6 Duval, C. *Traité de micro-analyse minérale*. Ed. Presses scientifiques Internationales. Tome II. Paris. 1955, 11.
- 7 Purohit, R., and Devi, S., *Analyst*, 1991, 116, 825.
- 8 Zhuang, Z., Wang, X., Yang, P., Yang, Ch., and Huang, B., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, 9, 779.
- 9 Ebdon, L., Andrew, Fisher, S., and Worsfold, P.J., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, 9, 611.
- 10 McLeod, C.W., Cook, I.G, Worsfold, P.J., Davis, J.E., and Queay, J., *Spectroch. Acta*, 1985, 40B, 57.
- 11 Coedo, A. G., and Dorado, T., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, 10, 449.
- 12 Coedo, A. G., Padilla, I., Dorado, T., and Alguacil, F.J., *Anal. Chim. Acta*, 1999, 389, 247.
- 13 Coedo, A. G., Dorado, T., and Alguacil, F.J.,

- Anal. Chim. Acta, 1995, 315, 331.
- 14 Coedo, A. G., Dorado, T., Padilla, I., and Alguacil, F.J., J. Anal. At. Spectrom., 1998, 13, 1193.
- 15 Fang, Z., and Welz, B., J. Anal. At. Spectrom., 1989, 4, 543.
- 16 Dorado López T.; Del Monte, M.; Falciani, R.; Tamba, A. Ed. Commission of the European Communities, CECA-EUR 15800it, ISBN 92-827-5983-0. Luxembourg 1996.
- 17 Dulski, T.R., A manual for Chemical Analysis of metals, ASTM Manual Series, NL 25, ASTM, West Consholocken, PA, USA, 1996.
- 18 Denoyer, E.R., and Lu, Q., At. Spectrosc., 1993, 14, 162.
- 19 Vanhaecke, F.; Vanhoe, H.; Vandecasteele, C.; Dams, R. Anal. Chim. Acta 1991, 244, 115.
- 20 Coedo, A.G.; Dorado, T.; Padilla, I.; Alguacil, F.J. J. Anal. At. Spectrom. 1996, 11, 1037.
- 21 Methods for the sampling and analysis of iron, steel and other ferrous metals, BS Handbook, N° 19. British Standard Institution. SBN 580 06032 2, 1970.
- 22 Coedo, A.G.; Dorado, T.; Padilla, I.; Alguacil, F.J. ISIJ International, 1997, 37, 9, 878.
- 23 Boomer, D.W., Powell, M.J., and Hipfner, J., Talanta, 1990, 37, 127.
- 24 Marshall, M.A., and Mottola, H.A., Anal. Chem., 1985, 57, 729.
- 25 Denoyer, E.R., At. Spectros., 1994, 15, 7.
- 26 K. Yamada, O. Kujirai, and R. Hasegawa, Anal. Sci., 1993, 9, 385.



---

## **BIBLIOGRAFÍA**

---



---

## BIBLIOGRAFÍA

- Abbasi, S. A. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 33, 43, 1988
- Affsprung, H. E. y Murphy, J. W. *Anal. Chim. Acta* 30, 501, 1964
- Agrawal, Y. K. y John, K. T. *Analyst*, 109, 1509, 1984
- Alimarin, I. P. Fadeeva, V. I., Kudryavtsev, G. V. Loskutova, I. M. y Tikhomirova, T. I. *Talanta*, 34 (1), 103, 1987
- Allen, L. A., Leach, J. J., Pang, H. M. y Houk, R. S. J. *Anal. At. Spectrom.* 12(2), 171, 1997
- Alves, L. C., Wiederin, D. R. y Houk, R. S. *Anal. Chem.* 64, 1164, 1992
- Ambrose, A. D., Harine, M., Staats, G., Weichert, E. *Steel Res.* 60 (8), 363, 1989
- Application of a microwave oven as an objective, safe, and rapid system for the dissolution and treatment of samples in the chemical analysis of iron and steel and related materials.* (EUR 15503 EN, ISBN: 92-827-5250-X, Luxemburgo 1996).
- Ashton, A. Fogg, A. G. y Burns, D. T. *Analyst* 99, 108, 1974
- ASM Specialty Handbook. Carbon and Alloy Steels.* Davis & Associates, ASM International. USA. ISBN 0-87170-557-5. 1996.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). Sección 1. *Iron and Steel Products. Volumen 01.05. Steel, Stainless steel and related alloys. Specifications for Bars, Bearing Steel, Steel Chain, Steel Forging and Billets and Tool Steels.* ISBN 0-8031-2362-0. 1988.
- ASTM (American Society for Testing and Materials). Sección 1. *Iron and Steel Products. Volumen 01.04. Steel - Structural, Reinforcing, Pressure Vessel, Railway.* ISBN 0192-2998. 1988.
- Aziz, A., Broekaert, J. A. C., Laqua, K. y Leis, F. *Spectrochim Acta* 39B, 9, 1091, 1988
- Aznarez, J. y Mir, J. M. *Analyst* 109, 183, 1984
- Aznarez, J., Bonilla, A. y Bellarra, M. A. *Rev. Acad. Cienc. Exactas, Fis.-Quim. Nat.* 33, 141, 1981
- Aznarez, J., Cipres, M.P., Marco, L. y Ferrer, A. *Analyst* 110, 1329, 1985a
- Aznarez, J., Galban, J., Palacios, F. y Vidal, J. C. *Analyst* 110, 193, 1985b
- Bacon, A. y Milner, G. W. C. *Anal. Chim. Acta* 15, 129, 1956
- Baena, J. M. *Comm. Eur. Communities*, EUR 13123, 1990.
- Baena, J. M., Guio, H. J. e Hidalgo, E. *Progress of analytical chemistry in the iron and steel industry.* *Comm. Eur. Communities* EUR 14113 EN, 1992

- Bailey, A. G. *Phys. Bull.* 35, 146, 1984
- Barnes, R.M. *Anal. Chim. Acta* 285, 115, 1993
- Barnes, R.M. y Schleicher, J. M.. *Spectrochim. Acta*, 30B, 109, 1975
- Baumann, H. *Fresenius'J Anal. Chem.* 342, 987, 1992
- Bazan, J. M. *Anal. Chem.* 59, 1066, 1987
- Beauchemin, D. *Analyst* 118, 815, 1993
- Becker, J. S., Seifert, G., Saprykin, A. I. y Dietze, H. J. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 643, 1996
- Beckwith, P. M., Mullins, R. L. y Coleman, D. *Anal. Chem.* 59, 163, 1987
- Berglund, R. N. y Liu, B. Y. H. *Environ. Sci. Technol.* 7, 147, 1973
- Bhargava, O. P. y Hines, W. G. *Talanta* 17, 61, 1970
- Bhowal, S.K. y Bhattacharyya, M. *Talanta* 36 (10), 989, 1989
- Bingham, C. D., Maseda, M. S. y Johnson, B. G. *Anal. Chem.* 41, 1144, 1969
- Blanco González, E. y Sanz Medel, A. *An. Quim.* 81 (1), 60-68, 1985
- Bonilla, M. y Sanz-Medel, A. *An. Quim.* 74, 595, 1978
- Bonilla, M., Cámara, C. y Sanz Medel, A. *An. Quím.* 75, 565, 1979
- Borisov, O. V., Coleman, D. M. y Carter, R. O. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 2, 231, 1997
- Boumans, P. W. J. M. *ICP "Emission Spectroscopy, parts 1 and 2", Chemical Analysis, vol 9, Wiley-Interscience, New York, 1987*
- Brenner, I. B. y Erlich, S. *Appl. Spectrosc.* 38 (6), 887, 1984
- Brenner, I. B., Zander, A., Plantz, M. y Zhu, J. J. *Anal. At. Spectrom.* 12, 3, 273, 1997
- Brewer, S. A. y Walters, J. P. *Anal. Chem.* 41, 1980, 1969
- Brithish Standard BS 6200: Part 5:1997. Sampling and analysis of iron, steelk and other ferrous metals. Part 5. Guidelines on statistical procedures, 1997*
- British Standard BS 1121 C. Mercury cathode electrolisis for use in the analysis of iron, steel and ferroalloys. British Standard Institution, London, 1955*
- British Standard BS 6200:Subsection 3.29.1:1986. 1986*
- British Standard BS 6200:Subsection 3.37.1:1986. 1986*
- Buldini, P. L. *Anal. Chim. Acta* 82, 187, 1976
- Burns, D. T. y Chimpalee, D. *Anal. Chim. Acta* 204, 365, 1988
- Burns, D. T. y Chimpalee, D. *Anal. Chim. Acta* 256, 307, 1992

---

Burriel, F., Lucena, F., Arribas, S. y Hernández, J. *Química Analítica Cualitativa*. 12th ed. Ed. Paraninfo, Madrid. ISBN: 84-283-1253-2. 1985

Burton, L. L. y Horlick, G.; *Spectrochim. Acta* 47B, E1621, 1992

Burton, L. L. y Horlick, G. *Spectrochim. Acta* 48B, E1063, 1993

Cámara, C. y Sanz Medel, A. *An. Quím.* 74, 589, 1978

Capelle, R. *Anal. Chim. Acta* 25, 59, 1961

Capitan, F., Salina, F. y Martínez- Vidal, J.L. *An. Quím.* 80, 244, 1984

Capitan, F., Gazquez, D., Sanchez, M. y Capitan-Vallvey, L.F. *J. Anal. At. Spectrom.* 1 (6) 457, 1986

Carey, J.M., Byrddy, F.A. y Caruso, J.A. *J. Chromatogr. Sci.*, 31, 330, 1993

Carr, J. W. y Horlick, G. *Spectrochim Acta* 37B, 1, 1982

Castillano, T. M., Story, W. C., Carey, J. M. y Caruso, J. A. *Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, San Diego, USA*. 1992

Catoggio, J. A. y Rogers, L. B. *Talanta* 9, 387, 1962

Cechova, D. *Analyst* 56, 4, 94, 1967

Challis, H. J. G. *Analyst* 94, 94, 1969

Chandravanshi, B. S. y Amsalu, A. *Mikrochim. Acta* 11, 7, 15, 1984

Chen, Y. *Diss. Abstr. Int. B*, 57, 8, 5018, 1997

Cheng, K. L. *Talanta* 3, 81, 1959

Cheng, K. L. *Anal. Chim. Acta* 28, 41, 1963

Chhakkar, A. K. y Kakkar, L. R. *Mikrochim. Acta* 117 (3-4), 137, 1995

Ciba, J. y Smolec, B. *Fresenius'J. Anal. Chem.* 348(3), 215, 1994

Cizek, Z. y Dolezal, J. *Anal. Chim. Acta*, 109, 381, 1979

Cizek, Z. y Studlarova, V. *Analyst*, 108, 524, 1983

Cleland, T. J., Bonchin-Cleland, S. L., Olson, L. K., Meeks, F. R. y Caruso, J. A.; *Spectrochim. Acta* 50B, 873, 1995

Coedo, A. G. y Dorado, M. T. *Rev. Metalurgia* 16, 3, 159, 1980

Coedo, A. G. y Dorado, M. T. *Rev Metalurgia* 21, 2, 87, 1985

Coedo, A. G., Dorado, M. T. *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 449, 1995a

Coedo, A. G. y Dorado, M. T. *Applied Spectroscopy* 49, 1, 115, 1995b



- Coedo A. G., Dorado, M. T., Escudero E. y Cobo, I. G. *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 827, 1993.
- Coedo, A. G., Dorado, M. T. y Jiménez Seco, J. L. *Rev. Metalurgia* 15-2, 97, 1979
- Coedo, A. G., Dorado, M. T., Jiménez Seco, J. L. y Gutiérrez, I. J. *Anal. At. Spectrom.*, 7, 1, 11, 1992
- Coedo, A. G., Dorado, M. T., Padilla, I. y Alguacil, F. J., *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 1037, 1996
- Craig, J. M. y Beauchemin, D. *Analyst*, 119, 1677, 1994
- Crighon, J. S., Carrol, J., Fairman, B., Haines, J. y Hinds, M. W. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 461R, 1996
- Crighon, J. S., Fairman, B., Haines, J., Hinds, M. W., Nelms, S. M. y Penny, D. M. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 509R, 1997
- Crouthamel, C. E. y Johnson, C. A. *Anal. Chem.* 26, 1284, 1954
- Cruces Blanco, C., García Campana, A. M., Ales Barrero, F. y Roman Ceba, M. *Talanta* 42 (8), 1037, 1995
- Cunningham, L. D. *Mineral Yearbook. Metals and Minerals. Vol. 1. Pag. 339. United States Departament of the Interior. Bureau of Mines.* 1990
- Czech, N. y Wuensch, G. *Spectrochim. Acta* 36 (6), 553, 1981
- Dagnall, R. M., Smith, D. J., West, T. S. y Greenfield, S. *Anal. Chim. Acta* 54, 397, 1976
- Dahlquist, R. L. y Knoll, J. W. *ICP Inf. Newsl.* 1, 15, 1975
- Danzaki, Y. *Fresenius' J. Anal. Chem.* 356, 143, 1996
- Danzaki, Y., Takada, K. y Wagarsuma, K. *Fresenius'J. Anal. Chem.* 362 (4), 421, 1998
- Darke, S.A. y Tyson, J.F. *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 145, 1993
- Dawson, P. H. *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications, Elsevier, Amsterdam* 1976
- De Boer, J. L. M. *Spectrochim Acta*, 52B, 389, 1997
- DeArdo, A. J. *International Symposium on Tantalum and Niobium. Mining. Procesing. Applications. New Developments. Orlando, Florida, USA. Pag. 435.* 1988.
- Dehne, C. C. y Mellon, M. G. *Anal. Chem.* 35, 1382, 1963
- Deng, Li-Ru. *J. Chromatogr.* 186, 317, 1979
- Denoyer, E. R. *Atomic Spectroscopy* 12, 215, 1989
- Deorkar, N. V. y Khopkar, S. M. *Analyst* 116(9), 961, 1991
- Dick, T. P. y Vesely, N. *Anal. Chim. Acta* 66, 377, 1973
- Dickin, A. P., McNutt, R. H. y McAndrew, J. I. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 3, 337, 1988

- Diemiaszonek, R., Mouton, J.L. y Trassy, C. *Analisis*, 7, 2, 96-103, 1979
- Djordjevic, C. y Tamhina. *Anal. Chem.*, 40, 1512, 1968
- Doherty, M. P. y Hieftje, G. M.; *Appl. Spectrosc.* 38, 405, 1984
- Donaldson, E. M. *Talanta* 22, 837, 1975
- Donaldson, E. M. *Talanta* 28, 825, 1981
- Donaldson, E. M. *Talanta* 30, 497, 1983
- Dorado, M. T. y Coedo, A. G. *Rev. Metalurgia*, 14-1, 37, 1978
- Dos Santos, L. A. y Umera, O. S. *Metalurgia (Sao Paolo)* 45, 366, 1989
- Douglas, D. J. *Can. Res.* 16, 55, 1983
- Douglas, D. J. y Quan, E. S. K. *Spectrochim Acta* 38B 1080, 1983
- Douglas, D. J., Quan, E. S. K. y Smith, R. G. *Spectrochim Acta* 38B, 39, 1983
- Ducret, L. *Anal. Chim. Acta*, 17, 213, 1957
- Duffy, M. y Thomas, R. *At. Spectrosc.* 17(3), 128, 1996
- Dulski, T. R. *Talanta* 29, 467, 1982
- Dullski, T. R. *Adv. Mater. Processes*, 141, 20, 1992
- Durr, J. y Vandorpe, B. *Spectrochim. Acta, Part B*, 36, 2, 139, 1981
- Durrant, S. F. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 347, 389, 1993
- Dziewatkoski, M. P., Daniels, L. B. y Olesik, J. W. *Anal. Chem.* 68, 7, 1101, 1996
- Ebdon, L. y Cave, M. R. *Analyst*, 107, 172, 1982
- Ebdon, L. y Wilkinson, J. R. *J. Anal. At. Spectrom.* 2, 325, 1987
- Ebdon, L., Foulkes, M. y Sutton, K., *J. Anal. At. Spectrom.* 12(2), 213, 1997
- Ebdon, L., Ford, M., Goodall, P. y Hill, S. J. *Microchem. J.*, 48(3), 246, 1993
- Ebdon, L., Ford, M. J., Hutton, R. C. y Hill, S. J. *Appl. Spectrosc.* 48, 507, 1994
- Eberle, A. R. y Lerner, M. W. *Anal Chem.* 39, 662, 1967
- Eiden, G. C., Barinaga, C. J. y Koppenaal, D. W. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 317, 1996
- EN 10020:1988 Definición y clasificación de los grados de acero. 1988
- EN 10178:1989. Steels. Determination of Niobium content. PAR spectrophotometric method. 1989

- EN 10200:1991. *Steel. Determination of Boron content. Curcumin spectrophotometric method.* 1991
- Evans, E.H. y Giglio, J.J. *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 1, 1993
- Evans, E. H., Giglio, J. J., Castellano, T. M., Caruso, J. A. y Barnett, N. W. *Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry*, Royal Soc. Of Chem. Cambridge, Londres. 1995
- Fang, Z-L. *Microchem. J.* 45, 137, 1992
- Fassel, V. A. *Science* 202, 183, 1978
- Fernando, L.A., Heavner, W. D. y Gabrielli, C. C. *Anal. Chem.* 58, 511, 1986
- Fogg, A. G., Jarvis, T. J., Marriott, D. R. y Burns, D. T. *Analyst* 96, 475, 1971
- Fogg, A. G., Marriott, D. R. y Burns, D. T. *Analyst* 95, 848, 1970a
- Fogg, A. G., Marriott, D. R. y Burns, D. T. *Analyst* 95, 854, 1970b
- Gagliardi, E. *Mikrochim. Acta* (4), 883, 1969
- Gagliardi, E. y Höllinger, W. *Mikrochim. Acta* 136, 1972
- Gallego, M. Valcárcel, M. y García-Vargas, M. *Anal. Chim. Acta* 138, 311, 1982
- García-Alonso, J.I. Díaz García, M. E. y Sanz-Medel, A. *Talanta*, 31, 361, 1984
- Geld, I. y Carroll, J. R. *Anal. Chem.* 21, 1098, 1949
- Gervasio, A. P. G., Luca, G. C., Menegario, A. M., Reis, B. F. y Filho, H. B. *Anal. Chim. Acta* 405 (1-2), 213, 2000
- Ghazi, A. M., McCandless, T. E., Vanko, D. A. y Ruiz, J. J. *Anal. At. Spectrom.* 11, 667, 1996
- Goguel, R. *Fresenius'J. Anal. Chem.* 344, 326, 1992
- Goltz, D. M. y Salin, E. D. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 10, 1175, 1997
- Gómez Coedo, A. y Dorado, M.T. *ISIJ International*, 34, 12, 997-1001, 1994
- Gowda, A. T. y Rangappa, K. S. *Anal. Chem.* 58, (4), 827, 1986
- Gray, A. L. *Proc. Soc. Anal. Chem*, 11, 182, 1974
- Gray, A. L. *Dyn. Mass Spectrom.* 5, 8, 1978
- Gray, A. L. *Analyst* 110, 551, 1985
- Gray, A.L. *Anal. Proc.* 31, 371, 1994
- Gray A. L. y Date, A. R. *Dyn. Mass Spectrom.* 6, 252, 1981a
- Gray A. L. y Date, A. R. *Analyst*, 106, 1255, 1981b

- Gray A. L. y Date, A. R.; *Eur. Spectros. News*, 43, 13, 1982
- Gray A. L. y Date, A. R. *Analyst*, 108, 159, 1983a
- Gray A. L. y Date, A. R. *Spectrochim. Acta* 38B, 29, 1983b
- Gray A. L. y Date, A. R. *Analyst*, 108, 1033, 1983c
- Gray A. L. y Date, A. R. *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.*, 46, 7, 1983d
- Gray A. L. y Date, A. R. *Int. J. Mass Spec. Ion Phys.*, 48, 357, 1983e
- Gray, A. L. y Williams, J. G.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* 2, 599, 1987b
- Greenfield, S., Jones, I. L. y Berry, C. T. *Analyst*, 89, 713, 1964
- Griffin, H. y Savolainen, A. *Spectrochim. Acta* 38, 183, 1983
- Günther, D., Cousin, H., Magyar, B. y Leopold, I. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 2, 165, 1997
- Habashi, F. *Handbook of Extractive Metallurgy. Vol III. Ed. Wiley-VCH. ISBN 3-527-28792-2. 1997*
- Habashi, F. *Handbook of Extractive Metallurgy. Vol IV. Ed. Wiley-VCH. ISBN 3-527-28792-2. 1997*
- Hahn, R. B. *Anal. Chem.* 29, 6, 902, 1957
- Hammer, R.M. y De Aeth, L.A. *Talanta*, 27, 535, 1980
- Hasany, S. M., Habib-Ur-Rehman, Rashid, A. y Rashid, F. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 133(2), 259, 1989
- Hayakawa, T., Kikui, F. y Ikeda, S. *Spectrochimica Acta*, 37B, 12, 1069-1073, 1982
- Hayes, M. R. y Mercalfe, J. *Analyst* 87, 956, 1962
- Helmer, D. J. C. y Walters, J. P. *Appl. Spectrosc.* 38, 339, 1984
- Hiefje, G. M. *J. Anal. At. Spectrosc.* 7, 783, 1992
- Hiefje, G. M. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 613, 1996
- Hiefje, G. M., Myers, D. P., Li, G. Q., Mahoney, P. P., Burgoyne, T. W., Ray, S. J. y Guzowski, J. P. *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (3), 287, 1997
- Hill, J. H. *Analyst*, 91, 659, 1966
- Hirata, T. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 11, 1337, 1997
- Hlavacek, I. y Hlavackova, I. *Mikrochim. Acta* III, (3-6), 309, 1989
- Hoglund, A. y Rosengren, L.G.; *Int. J. Mass Spec. Ion Process* 60, 173, 1984
- Horlick, G., Tan, S. H., Vaughan, M. A. y Rose, C. A.; *Spectrochim. Acta* 40B, 1555, 1985

- Horlick, G. *Spectroscopy* 7(1), 22, 1992a
- Horlick, G. *Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, San Diego, USA.* 1992b
- Horlick, G. *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 593, 1994
- Horwitz, W. *Anal. Chem.* 54, 1, 1982
- Hosoya, M., Tozawa, K. y Takada, K. *Talanta*, 33, 691, 1986
- Houk, R. S. y Thompson, J. J. *Mineralogist*, 67, 238, 1982
- Houk, R. S. y Thompson, J. J. *Biomed. Mass Spectrom.* 10, 107, 1983
- Houk, R. S. y Thompson, J. J. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. In Mass Spectrometry Reviews* 7, ed. Gross, H. L., Wiley, New York, 425, 1988
- Houk, R. S., Fassel, V. A. y Svec, H. J. *Dyn. Mass Spectrom.* 6, 234, 1981a
- Houk, R. S., Fassel, V. A. y Svec, H. J. *Appl. Spectrosc.* 35, 380, 1981b
- Houk, R. S., Fassel, V. A. y Svec, H. J. *Org. Mass Spectrom.* 17, 1, 1982
- Houk, R. S., Montaser, A. y Fassel, V. A. *Appl. Spectrosc.* 37, 425, 1983
- Houk, R. S., Fassel, V. A., Flesch, G. D., Svec, H. J., Gray, A. L. y Taylor, C. E. *Anal. Chem.* 52, 2283, 1980
- Hull, P. R. y Horlick, G. *Anal. Chem.* 51, 2284, 1984
- Human, H. G. C., Scott, R. H., Oakes, A. R. y West, C. D. *Analyst*, 101, 265, 1976
- Hunt, E. C. y Wells, R. A. *Analyst* 79, 345, 1954
- Ishizuka, I. y Uwamino, Y. *Spectrochim. Acta*, 38B, 519, 1983
- ISO 5725:1981 (E) *Precision of test methods - Determination of repeatability and reproducibility by inter-laboratory test* 1981
- ISO 6929:1987 *Steel products - Definitions and classifications.* 1987
- ISO 10153:1991. *Steels. Determination of Boron content. Curcumin spectrophotometric method.* 1991
- ISO 9441:1988. *Steels. Determination of Niobium content. PAR spectrophotometric method.* 1988
- ISO 13900:1995. *Steel. Determination of Boron content. Curcumin spectrophotometric method after distillation.* 1995
- ISO/TC 17/SC 1 N 1297, 2000. *Steel and iron - Determination of boron, silver, indium, tin, antimony, cerium, hafnium, thallium, lead and bismuth - Inductively coupled plasma mass spectrometry.* 2000
- Itoh, S., Hirose, F. y Hasegawa, R. *Spectrochim. Acta* 10, 47B, 1241, 1992

- Ivanovic, K.A., Coleman, D. M., Kunz, F. W. y Schuetzle, D. *Applied Spectroscopy* 46,6,894, 1992
- Iyer, C. S. P. y Kamath, V. A. *Talanta* 27, 537, 1980
- Iyer, C.S. P. y Asari, T. P. S. *Talanta* 36 (3), 401, 1989
- Jakubowski, N., Feldmann, I., Sack, B. y Stuewer, D. J. *Anal. At. Spect.* 7,121, 1992
- Jarosz, M. y Oszwaldowski, S. *Anal. Sci.*, 9, 2, 285, 1993
- Jarosz, M. y Oszwaldowski, S. y Kus, S. *Analysis* 22 (3), 141-146, 1994
- Jarvis, K.E., Gray, A. L. y Houk, R. S.; *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blakie & Son, Londres, 1992
- Jiang, S. J. y Houk, R. S. *Anal. Chem.* 58 (8), 1739, 1986
- Jiang, S. J. y Houk, R. S. *Spectrochimica Acta*, 42B, 1-2, 93, 1987.
- Jiang, Z. L., Liao, L. X. y Liu, M. D. *Anal. Chim. Acta* 300, 107, 1995
- Jochum, K. P., Seufert, M. y Best, S. *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 309 (4), 308, 1981
- Johnes, J. L., Dahlquist, R. L. y Hoyt, R.E. *Appl. Spectrosc.* 25, 628, 1973
- Kahita, Y. y Goto, H. *Anal. Chem.* 34, 618, 1962
- Kakade, S. M. y Shinde, V. M. *Talanta*, 42 (4) 635-639, 1995
- Kalyanaraman, S., Sugiyama, A. y Fukasawa, T. *Analyst* 110, 213, 1985
- Karve, M. A. y Khopkar, S. M. *Talanta* 40(6), 913, 1993
- Kavipurapu, C. S., Srivastava, S. C., Gupta, K. K. y Pandey, L. P. *Mikrochim. Acta* 111, (1-3), 127, 1993a
- Kavipurapu, C. S., Gupta, K. K., Dasgupta, P., Chatterjee, N. N. y Pandey, L. P. *Analisis*, 21, 1, 21, 1993b
- Kawaguchi, H., Asada, K. y Mizuike, A.; *Mikrochim. Acta* 143, 1988
- Kiciak, S. y Gontarz, H. *Talanta* 27, 529, 1980
- Kidman, L. y White, G. *Metallurgia*, 64, 153, 1961
- Kniseley, R. H., Amenson, H. Butler, C.C. y Fassel, V. A. *Appl. Spectrosc.* 28, 285, 1974
- Korey, J. S. y Goulden, P. D. *At. Absorpt. Newsl.* 14, 33, 1985
- Kucharkowski, R., Mueller, E. y Wuestkamp, D. *Fresenius'J. Anal. Chem.* 355,256,1996
- Kumamaru, T., Matsuo, H., Okamoto, Y., Yamamoto, M. y Yamamoto, Y. *Anal. Chim. Acta* 186, 267-272, 1986
- Kumins, C. A. *Anal. Chem.* 1947, 19, 376

- Kurosowa, F., Tanaka, I., Sato, K. y Otsuki, T. *Spectrochim. Acta Part B* 36 (7), 727, 1981
- Kuss, H. M. y Mueller, M. *Steel Res.* 66(12), 516, 1995
- Kuss, H. M., Bossman, D. y Müller, M. *Progress of Analytical Chemistry in the Iron Steel Industry*. Ed. R. Nauche. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg 302, ISBN 92-826-3877-4, 1992a
- Kuss, H.M., Bossmann, D. y Müller, M. *Proc. of 3th Intern. Conf. on Progress Anal. Chem. in the Iron and Steel Industry*, EUR 14113, 302-207, 1992b
- La fabricación del acero*. Unesid. Madrid. ISBN 84-605-7290-0. 1998
- La siderurgia Española. El proceso siderúrgico*. Unesid. Madrid. 1987
- Lam, J. W. H. y Horlick, G.; *Spectrochim Acta* 45B, 1327, 1990
- Lankford, W. T., Samways, N. L., Craven, R. F. y McGannon, H. E. *The Manking, Shaping y Treating of Steel*. 10th Edition. United States Steel. ISBN: 0-930767-00-4. 1985
- Lemarchand, A., Labarraque, G., Masson, P. y Broekaert, J. A. C. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2, 481, 1987
- Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*. 71st ed. ISBN 0-8493-0471-7. Editorial CRN Press, Boston, USA. 1990-1991
- Lindbland, N. R. y Schneider, J. M. *J. Sci. Instrum.* 42, 635, 1965
- Lins Galdino, S. M., Costa Dantas, C. y Van Grieken, R. *Anal. Chim. Acta* 196, 337, 1987
- Liu, Y. M., Gong, B. I., Xu, Y. I., Li, Z.-H. y Lin, T. Z. *Anal. Chim. Acta*, 292, 325, 1994
- Lobinski, R. y Marczenko, Z. *Anal. Chim. Acta* 226, 281, 1989
- Lobinski, R. y Marczenko, Z. *Spectrochemical trace analysis for metals and metalloids*. Vol XXX. Elsevier. ISBN 0-444-82368-9. 1997
- Lobinski, R., Broekaert, J. A. C., Tschopel, P. y Tolg, G. *Fresenius'J. Anal Chem.* 342, 569, 1992
- Longerich, H. P. *At. Spectrosc.* 10 (4), 112-115, 1989
- López, R., Callejon, M., y Guiraum, A. *Anal. Chim. Acta* 192(1), 119, 1987
- López Molinero, A., Ferrer, A. y Castillo, J. R. *Talanta*, 40, 1397, 1993
- Luke, C. L. *Anal. Chem.* 31, 904, 1959
- Lundell, G. E. F., Hoffman, J. I. y Bright, H. A. *Chemical Analysis of Iron and Steel* John Wiley & sons, Inc. New York, 1946
- Lustman B. y Kerze, F. J. C. *Metallurgy of Zirconium*. Volumen VII-4. 1st Mc Graw Hill, USA. 1955a
- Lustman, B. y Kerze, F. Jr. *Metallurgy of Zirconium*. Mc Graw Hill, 10 Ed., Londres. 1955b

- Mahoney, P. P., Li, G. Q. y Hiefje, G. M., *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 6, 401, 1996
- Maibusch, R., Kuss, H-M., Coedo, A. G., Dorado, T. y Padilla, I. J. *Anal. At. Spectrom.* 14 (8), 1155, 1999
- Majeed, A. Khan, M. S. y Ballantyne, E. K. *Anal. Chim. Acta*, 192 (1), 125, 1987
- Makishima, A., Inamoto, I. y Chiba, K. *Appl. Spectrosc.* 44 (1), 91-95, 1990
- Malakhova, *Electroanalysis*, 8 (4), 375-380, 1996
- Mantel, M., Shenberg, C. y Rapaport, M. S. *J. Radioanal. Chem.* 75, 145, 1982
- Marabini, M.A., Passarielo, B. y Barbaro, M. *Microchem. J.* 46, 302, 1992
- Marczenko, Z. *Separation and spectrophotometric. Determination of elements.* Ellis Horwood Limited, 1986.
- Marks, J. Y., Farnworth, D. E. y Yungk, D. E. *Spectrochim. Acta*, 38B, 107, 1983
- Marshall, J., Carroll, J. y Crighton, J. S. *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 359R, 1995
- Martínez-Vidal, J. L., González-Parra, J. y Salinas, F. *Anal. Quim.* 82(2), 186, 1986
- Mather, D. M. *Analyst*, 6, 393, 1971
- Mathews, P.M., Milo, Y. y Human, H.G.C. *Spec. Steels Hard. Mater*, 82, 245-251, 1983
- Matusaki, K., Yamaguchi, T. y Yamamoto, Y. *Anal. Sci.* 12 (2), 301-305, 1996.
- McDuffie, B., Bandi, W. R. y Melnick, L. M. *Anal. Chem.* 31, 1311, 1959
- Mckaveney, J. P. y Freiser, H. *Anal. Chem.* 29, 2, 290, 1957
- McLaren, J.W. *At. Spectroscopy* 14(6), 191, 1993
- McLeod, C. W., Date, A. R. y Chung, Y. Y.; *Spectrochim. Acta* 41B, 169, 1986
- Meinhard, J. E. *ICP Inform. Newslett.* 2, 163, 1976
- Metals Handbook, Properties and Selection Irons, Steels and High-Performance Alloys. Volumen 1. 10th ed. American Society of Metals, USA. ISBN 0-87170-377-7. 1990.*
- Mezger, G., Grallath, E., Stix, U. y Toelg, G. *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 317, 765, 1984
- Miller, J. N. y Miller, J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry.* Ed. Pearson Education Limited, England. ISBN 0 130 2288 08 5, 2000
- Mishra, R. K., Patel, K. S. y Shukla, A. *Analisis*, 16, (9-10), 193, 1988
- Mishra, N., Ghosh, A., Mishra, R. K. y Patel, K. S. *Anal. Sci.* 6(3), 407-410, 1990
- Mishra, N., Sinha, S. K., Patel, K. S. y Mishra, R. K. *Analyst* 112 (8), 1131, 1987
- Moenke-Blankenburg, L. *Spectrochim. Acta Rev.*, 15, 1, 1993



- Moens, L. y Dams, R. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 192(1), 29, 1995
- Montaser, A. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. John Wiley and Sons, New York, USA ISBN 0 471 18620 1, 1998
- Moore, G. L. *Introduction to ICP emission spectrometry*. In *Analytical Spectroscopy, Library*, vol 3, Elsevier. Amsterdam, 1989
- Morita, M., Ito, H., Linscheid, M. y Otsuka, K. *Anal. Chem.* 66, 1588, 1994
- Motojima, K. y Hashitani, H. *Anal. Chem.* 33, 48, 1961
- Motomizu, S., Oshima, M., y Jun, Z. *Analyst* 115(4), 389, 1990
- Motomizu, S., Sawatani, I., Oshima, M. y Toeï, K. *Anal. Chem.* 55, 1629, 1983
- Murillo, M. y Mermet, J. M. *Spectrochim. Acta* 44B, 359, 1989.
- Musil, J. y Dolezal, J. *Anal. Chim. Acta* 92, (2), 301, 1977
- Naka, H. y Gregoire, D. C. J. *Anal. At. Spectrom.* 11(5), 359, 1996.
- Nam, S. H., Masamba, W.R.L. y Montaser, A. *Anal. Chem.* 65, 2784, 1993
- NF A 06-370:83 *Analyse chimique des Aciers et des fontes. Dosage du zirconium. Methode Par Spectrophotometrie D'Absorption Moleculaire*
- NF A 06-371:83 *Analyse chimique des aciers. Dosage du zirconium. Methode PAR Spectrophotometrie d'Absorption Moleculaire (Apres separation PAR Extraction)*. 1983
- NF A 06-310:88 *Analyse chimique des aciers. Dosage du wolfram. Methode par gravimètrie*
- Nielson, K. K., Sanders, R. W. y Evans, J. C. *Anal. Chem.* 54 (11), 1782, 1982
- Nonose, N. S., Matsuda, N., Fudagawa, N. y Kubota, M. *Spectrochim. Acta* 49B 955, 1994
- Norval, E. *Anal. Chim. Acta* 181, 169, 1986
- Oesper, R. E. y Klingenberg, J. J. *Anal. chem.*, 21, 1509, 1949
- Ohls, K. y Sommer, D. *Fresenius Anal. Chem.* 296, 241, 1979
- Olivares, J. A. y Houk, R. S.; *Appl. Spectrosc.* 39, 1970, 1985
- Oshima, M., Fujimoto, K., Motomizu, S. y Toeï, K. *Anal. Chim. Acta* 134, 73, 1982
- Outridge, P. M., Doherty, W. y Gregorie, D. C. *Spectrochim. Acta*, 51 B, 12, 1451, 1996
- O'Halloran, G. J. y Flugge, R. A. *STAR report #NG4-21711*, 1931, *ibid #NG65-14145*, 662, 1964-65
- Padhi, K. K., Pandey, L. P. y Mohanty, O. N. *Met., Mater. Processes* 7(3), 219, 1995
- Pakalns, P. *Anal. Chim. Acta* 57, 51, 1971
- Palilla, Adler y Hiskey. *Anal. Chem.* 25, 926, 1953

- Papadopoulos, C. G. y Zotou, A. C. *Mikrochim. Acta* 106 (3-6), 203, 1992
- Pashchenko, E. M. *Zav. Lab.*, 1, 12, 2, 1968
- Pasztor, L., Bode, J. D. y Fernando, Q. *Anal. Chem.* 32, 277, 1960
- Patel, K. y Lieser, K. H. *Anal. Chem.* 58, 192, 1986
- Patel, K., Menon, S. K. y Agrawal, Y. K. *Microchem. J.* 53, 158, 1996
- Peng P. Y. y Sandell, E. B. *Anal. Chim. Acta* 29, 325, 1963
- Pérez Ruiz, T., Martínez Lozano, C. y Canovas García, A. *Afinidad* 44 (409), 273, 1987
- Pérez Ruiz, T., Martínez Lozano, C., Tomás Martínez V. y Banon del Valle J. *Química Analítica* 4 (4), 395, 1985
- Perkins, W. J. *Anal. At. Spectrom.*, 7, 25N, 1992
- Platzner, I., Sala, J. V., Mousty, F., Trincherini, P.R. y Polettini, A. J. *Anal. At. Spectrom.* 9, 719, 1994
- Pomeroy, R. S., Jalkian, R. D. y Denton, M. B. *Appl. Spectrosc.* 45, 1120, 1991
- Porta, V., Sarzanini, C., Mentasti, E. y Abollino, O. *Anal. Chim. Acta*, 258, 237, 1992
- Poussel, E., Mermet, J. M. y Deruaz, D. J. *Anal. At. Spectrom.* 9, 61, 1994
- Prell, L. J. y Koirtjohann, S. R. *Appl. Spectrosc.* 38, 399, 1984
- Puri, S., Dubey, R. K., Gupta, M. K. y Puri, B. K. *Anal. Lett.* 31 (5), 841, 1998
- Puttman, E.-J., Heijting, M. y De Smet, P. *Spectrochim. Acta* 47B (8) 1045, 1992
- Puzanowska-Tarasiewicz, H., Grudniewska, A. y Tarasiewicz, M. *Mikrochim. Acta* I (1-2), 19, 1981
- Radha K., G., Ravindra, H. R., Gopalan, B. y Syamsudar, S. *Anal. Chim. Acta*, 299, 285, 1994
- Raith, A., Hutton, R. C., Abell, I. D. y Crighton, J. J. *Anal. At. Spectrom.* 10, 591, 1995
- Rajurkar, N. S. y Zinjad, D. G. J. *Radioanal. Nucl. Chem.* 127 (5), 333, 1988
- Ramakrishna, T. V., Rakim, S. A. y West, T. S. *Talanta*, 16, 1969
- Rao, S., Athavale, S. V. y Rao, T. H. *Analyst*, 111, 115, 1986
- Ratcliffe, D. B. y Byford, C. S. *Anal. Chim. Acta*, 58, 223, 1972
- Raychaudhuri, A., Roy, S. K. y Chakraborty, A. K. *Talanta* 39 (10), 1377, 1992
- Raymaekers, B., Van Espen, P., Adams, F. y Broekaert, J.A.C. *Appl. Spectrosc.* 42, 142, 1988.
- Reed, N. M., Cairns, R. O. y Hutton, R.C. J. *Anal. At. Spectrom.* 9 881, 1994
- Rigin, V. I. *Fresenius'Z. Anal. Chem.* 335, 15, 1989

- Roney, R. C. *Analyst* 97B, 400, 1972
- Ronghuan, H. y Jianhua, W. *Analisis* 23 (4), 180182, 1995
- Rossote, R. *Chim. Anal. (París)* 44, 208, 1962
- Routh, M. W. y Tikkanen, M. W. *Introduction of solids into plasmas. In ICP in Analytical Atomic Spectrometry*, eds: Montaser A. y Golightly, D.W., VCH Publishers, N.Y. 431, 1987
- Roy, N. K. y Das, A. K. *Talanta* 33, 277, 1986
- Russ, G. P., Bazan, J. M. y Date, A. R. *Anal. Chem.* 59, 984, 1987
- Ruzicka, J. y Hansen, E. H. *Anal. Chim. Acta* 78, 145, 1975
- Sakata, K. I. y Kawabata, K. *Spectrochim. Acta* 49B, 1027, 1994
- Salin, E. O. y Horlick, G. *Anal. Chem.* 51, 2282, 1979
- Sánchez Uria, J. E., García Ortiz, C., Menéndez García, A. y Sanz Medel, A. *Mikrochim Acta*, 2, 195, 1987
- Sanz-Medel, A. y Díaz García, M. E. *Analyst*, 106, 1268, 1981
- Sanz-Medel, A., Cámara, C. y Perez-Bustamante, J. A. *Anal. Chem.* 52, 1035, 1980
- Sanz-Medel, A., García Alonso, J. I. y Blanco, E. *Anal. Chem.* 57, 1681, 1985
- Saraswati, R., Desikan, N. R., Athavale, S. V. y Rao, T. H. *Anal. Chim. Acta* 237, 325, 1990
- Sato, S. *Talanta* 32, 447, 1985
- Savvin, S. B. *Talanta* 11, 1, 7, 1964
- Scheeline, A., Norris, J.A., Travis, J.C., De Voe, J.R. y Walters, J.P. *Spectrochim. Acta* 36B, 373, 1981
- SCIEX; *Anal. Chem.* 55, 611A, 1983a
- SCIEX; *Science* 220, 178, 1983b
- Scott, B. B. *Analyst* 91, 506, 1966
- Scott, R. H. *Spectrochim. Acta* 33B, 123, 1978
- Sdorra, W., Quentmeier, A. y Niemax, K. *Mikrochim. Acta II* (4-6), 201, 1989
- Sharma, Y. *Fresenius`Z. Anal. Chem.* 306 (5), 401, 1981a
- Sharma, Y. *Talanta* 28 (1), 59, 1981b
- Sharma, Y. *Mikrochim Acta II*, (3-4) 297, 1982
- Shukla, A., Patel, K. S. y Mishra, R. K. *Anal. Chim. Acta* 208, (1-2), 91, 1988
- Silva, J. F. C. L., Baliza, A. C. y Baliza, S. V. *Metal Mater* 50(431), 714, 1994

- Slavin, W. *Spectroscopy International* 4, 1, 22, 1992
- Staats, G. y Brück, H. Z. *Anal. Chem.* 230, 271, 1967
- Steffan, I. y Vujicic, G. *Spectrochim. Acta*, 47B, 1, 61, 1992
- Subrahmanyam, B. y Eshwar, M. C. *Anal. Chem.* 47, 1692, 1975
- Subrahmanyam, B. y Eshwar, M. C. *Microchim. Acta* II, 585, 1976
- Suddendorf, R. F. y Boyer, K. W. *Anal. Chem.* 50, 1769, 1978
- Sundaramurthi, N. M. y Shinde, V. M. *Analyst* 114 (4), 201, 1989
- Takahashi, T. y Shimamura, T. *Anal. Chem.* 66, 3274, 1994
- Talk, A. Tap, W. A. y Lingerak, W. A. *Talanta* 16, 111, 1969
- Tan, S. H. y Horlick, G.; *Appl. Spectrosc.* 40, 445, 1986
- Tao, S. Q. y Kumamaru, T. *Anal. Proc.* 32(9), 371, 1995
- Templeton, D. A. *Mineral Yearbook. Metals and Minerals. Vol. 1. Pag. 1275. United States Department of the Interior. Bureau of Mines.* 1990
- Thompson, M., Goulter, J. E. y Sieper, F. *Analyst* 106, 32, 1981
- Thompson, J. J. y Houk, R. S.; *Appl. Spectrosc.* 1, 801, 1987
- Thomson, M. y Walsh, J.N. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Blackie, Chapman and Hall: New York, p. 249, 1989
- Tittes, W., Jakubiowski, N., Stuewer, D., Tolg, G. y Broekaert, J. A. C. J. *Anal. At. Spectrom.* 9, 1015, 1994
- Toei, K. Motomizu, S. Oshima M. y Watari, H. *Analyst* 106, 776, 1981
- Tsurumi, C., Furuya, K. y Kamada, H. *Analyst*, 106, 944, 1981
- Tyson, J. F. *Analyst*, 110, 419, 1985
- Uchida, H. e Ito, T. J. *Anal. At. Spectrom.* 12, 9, 913, 1997
- Van Dalen, J. P. J. *Anal. Chim. Acta* 108, 433, 1979
- Van Santen, R. T., Schlewitz, J. H. y Toy, C. H. *Anal. Chim. Acta* 33, 593, 1965
- Van Veen, E. H., Bosch, S., y de Loos-Vollebregt, M.T.C. *Spectrochim. Acta* 49B, 1347, 1994
- Van Veen, E. H., Bosch, S., y de Loos-Vollebregt, M.T.C. *Spectrochim Acta* 51B, 6, 591, 1996
- Vanhaecke, F., Vanhooe, H., Vandecasteele, C. y Dams, R. *Anal. Chim. Acta* 244, 115, 1991
- Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R. y Taylor, P. *Anal. Chem.*, 68(3), 567, 1996a

- Vanhaecke, F., van Holderbeke, M., Moens, L. y Dams, R. J. *Anal. At. Spectrom.* 11, 8, 543, 1996b
- Vaughan, M. A. y Horlick, G.; *Appl. Spectrosc.* 40, 434, 1986
- Vaughan, M. A., Horlick, G. y Tan, S.; *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 2, 765, 1987
- Vestal, M. L. y Ferguson, G. J. *Anal. Chem.* 57, 2373, 1985
- Vialatte, A., Alévèque, J., Guinot, H. y Taupe, A. *Analisis*, 11, 446, 1983
- Vin, Y. Y. y Khopkar, S. M. *Talanta* 38(9), 971, 1991
- Wallace, G.F. *Atomic Spectroscopy*, 2, 2, 61, 1981
- Wang, H. N., Chen, Y. y Wang, J. *Microchem. J.*, 53(1), 88, 1996
- Wang, J. H. y He, R. H. *Anal. Chim. Acta* 303 (2-3), 241, 1995
- Wang, J. H. y He, R. H. *Mikrochim Acta* 124, 195, 1996a
- Wang, J. H. y He, R. H. *Talanta* 43, 391, 1996b
- Wang, Y. y Chen, Z. *X-Ray Spectrom.* 16, 137, 1987
- Watters, R. L. Jr., De Voe, J. R., Shen, F.H., Small, J.A. y Marinenko, R. B. *Anal. Chem.* 61, 1826, 1989
- Westland, A. D. y Bezaire, J. *Anal. Chim. Acta* 66, 187, 1973
- Weunsch, G. y Czech, N. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 317, 5, 1984
- Wiederin, D. R., Smith, F. G. y Houk, R. S. *Anal. Chem.* 63, 219, 1991
- Williams, J. G. y Jarvis, K. E. *J. Anal. At. Spectrosc.* 8, 25, 1993
- Willians, J. G., Gray, A. L., Norman, P. y Ebdon, L. J. *Anal. At. Spectrom.* 2, 469, 1987
- Wood, D. F. y Scholes, I. R. *Anal. Chim. Acta* 21, 121, 1959
- Wuensch, G. *Talanta* 26 (4), 291, 1979
- Wuestkamp, D., Kucharkowski, R. y Broekaert, J. A. C. *Fresenius'J. Anal. Chem.* 355, 281, 1996
- Xiao, G. y Beauchemin, D. J. *Anal. At. Spectrom.* 9, 509, 1994
- Xu, M. y Parker, G. A. *Talanta* 34 (5), 512, 1987
- Yamada, K., Kujirai, O. y Hasegawa, R. *Anal. Sci.* 9, 385, 1993
- Yatirajam, V. y Dhamija, S. *Talanta* 22, 760, 1975
- Yatirajam, V. y Dhamija, S. *Talanta* 26 (4), 317, 1979
- Young, J. P., French, J. R. y White, J. C. *Anal. Chem.* 30, 422, 1958

Zang, Ch. P., Qi, D. Y. y Zhou, T. Z. *Talanta* 29, 1119, 1982

Zhang, H., Nam, S. H., Cai, M. X. y Montaser, A. *Appl. Spectrosc.*, 50(4), 427, 1996

Zhang, Y. X. y Yue, G. H. *Anal. Chim. Acta* 309, (1-3), 63, 1995

Zhu, G. y Browner, R. F.; *Appl. Spectrosc.* 41, 349, 1987

Zhu, J. J. y Gutiérrez, A. *Conferencia de Pittsburgh, USA*, 1996

Zilbershtein, Kh. *ICP Newsl.*, 10, 964, 1985

